

Darstellung und Reaktionen  
von Ketenylidentriphenylphosphoran und  
Thioketenylidentriphenylphosphoran

von  
Dieter Sandmeier  
aus Plochingen

1977 130



# Darstellung und Reaktionen von Ketenylidentriphenylphosphoran und Thioketenylidentriphenylphosphoran

Den Naturwissenschaftlichen Fachbereichen der  
Friedrich-Alexander-Universität Erlangen - Nürnberg  
zur Erlangung des Doktorgrades

vorgelegt von  
**Dieter Sandmeier**  
aus Plochingen

Als Dissertation genehmigt von den  
Naturwissenschaftlichen Fachbereichen  
der Universität Erlangen-Nürnberg



Tag der mündlichen Prüfung: 17. 2. 1977

Vorsitzender der

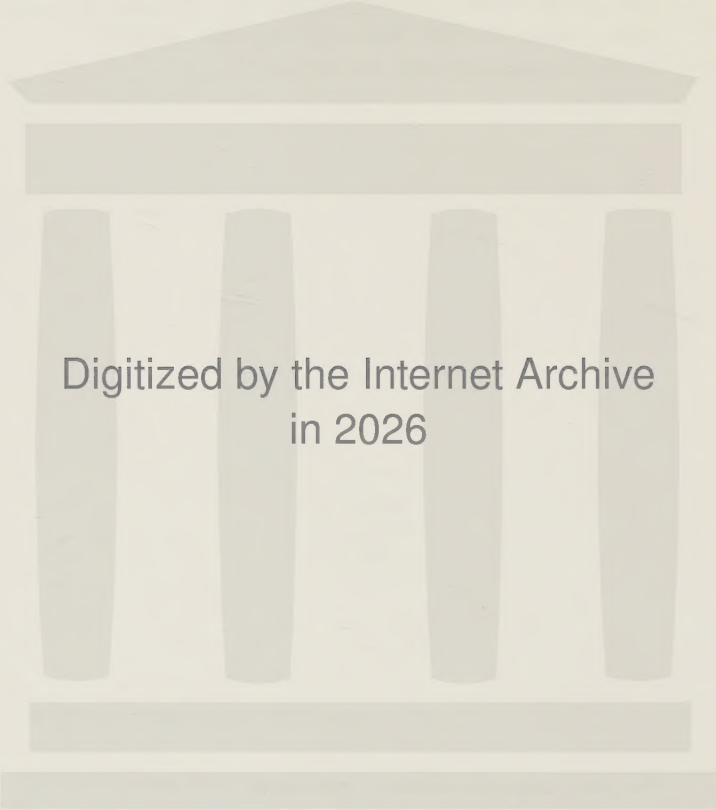
Promotionskommission: Professor Dr. E. Schweizer

Erstberichterstatter: Professor Dr. H.J. Bestmann

Zweitberichterstatter: Dr. R.W. Saalfrank

Meinem verehrten Lehrer, Herrn Professor  
Dr. Hans Jürgen Bestmann, danke ich für  
die Überlassung dieses Themas und für die  
Anteilnahme an der Durchführung der Arbeit  
durch Anregungen und Ratschläge.

Die vorliegende Arbeit entstand in der  
Zeit von Juli 1974 bis September 1976  
im Institut für organische Chemie II  
der Universität Erlangen-Nürnberg.



Digitized by the Internet Archive  
in 2026

## Inhaltsverzeichnis

|                                                                                                            | Seite |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------|
| 1. ALLGEMEINER TEIL                                                                                        |       |
| 1.1. Darstellungsmethoden für kumulierte Triphenylphosphorane                                              | 1     |
| 1.1.1. Aus Phosphoniumsalzen, durch Abspaltung vor HX mit Basen                                            | 1     |
| 1.1.2. Durch Wittig-Reaktion, bzw. Reaktionen mit einer heteroanalogen Carbonylgruppe                      | 3     |
| 1.1.3. Durch Umsetzung von Methylen-triphenylphosphoran mit Isocyanid-dichloriden oder Thiophosgen         | 4     |
| 1.2. Molekülstrukturen der kumulierten Triphenylphosphorane                                                | 5     |
| 1.3. Reaktionen der kumulierten Triphenylphosphorane                                                       | 8     |
| 1.3.1. Reaktionen als Phosphorane                                                                          | 8     |
| 1.3.2. Reaktionen als Kumulene                                                                             | 10    |
| 2. EIGENE ARBEITEN                                                                                         |       |
| 2.1. Darstellung von Ketenyliden-triphenylphosphoran und Thioketenyliden-triphenylphosphoran               | 11    |
| 2.1.1. Umsetzung von Carboäthoxymethylen-triphenylphosphoran mit lithiumorganischen Verbindungen           | 11    |
| 2.1.2. Umsetzung von Carbomethoxymethylen-triphenylphosphoran mit Natriumbis-trimethylsilylamid            | 18    |
| 2.1.3. Umsetzung von Methylthio-thiocarbonylmethylen-triphenylphosphoran mit Natriumbis-trimethylsilylamid | 20    |
| 2.2. Reaktionen der kumulierten Ylide                                                                      | 23    |
| 2.2.1. Dimerisierung                                                                                       | 23    |
| 2.2.1.1. Protonierung                                                                                      | 25    |

|          |                                                                                                            |     |
|----------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| 2.2.1.2. | Deprotonierung                                                                                             | 28  |
| 2.2.2.   | Umsetzung mit OH-, NH- und<br>SH-aciden Verbindungen                                                       | 33  |
| 2.2.3.   | Umsetzung mit CH-aciden Verbindungen                                                                       | 43  |
| 2.2.4.   | Ringschlußreaktionen                                                                                       | 49  |
| 2.2.5.   | Umsetzung mit aromatischen Dicarbon-<br>säureanhydriden                                                    | 57  |
| 2.2.6.   | Umsetzung mit p-Toluolsulfonylazid                                                                         | 61  |
| 2.2.7.   | Umsetzung mit Isocyanaten und<br>Isothiocyanaten                                                           | 68  |
| 2.2.8.   | Allgemeiner Überblick über die<br>Reaktionen von kumulierten Yliden<br>mit Isocyanaten und Isothiocyanaten | 79  |
| 2.2.9.   | Umsetzung mit Acetylendicarbonsäure-<br>dimethylester                                                      | 88  |
| 3.       | EXPERIMENTELLER TEIL                                                                                       | 93  |
| 4.       | ZUSAMMENFASSUNG                                                                                            | 119 |

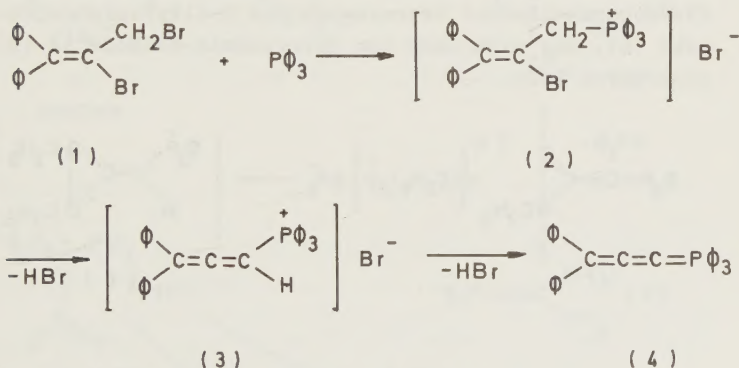
# 1. ALLGEMEINER TEIL

## 1.1. Darstellungsmethoden für kumulierte Triphenylphosphorane

### 1.1.1. Aus Phosphoniumsalzen, durch Abspaltung von HX mit Basen

Bestimmte Vinylphosphoniumsalze, die am  $\alpha$ -Kohlenstoffatom ein Proton tragen, lassen sich durch Basen in kumulierte Ylide überführen. Mehrere Beispiele für diesen Syntheseweg sind bekannt geworden.

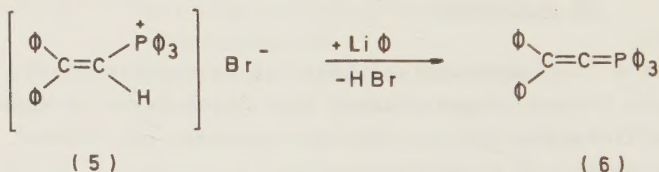
Ratts und Mitarbeiter <sup>1)</sup> setzten die Dibromverbindung (1) mit Triphenylphosphin zum Phosphoniumsalz (2) um, das mit überschüssigem Pyridin oder Triäthylamin als Base über die Salzstufe (3) in das kumulierte Ylid (4) übergeführt wird.



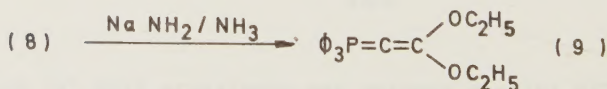
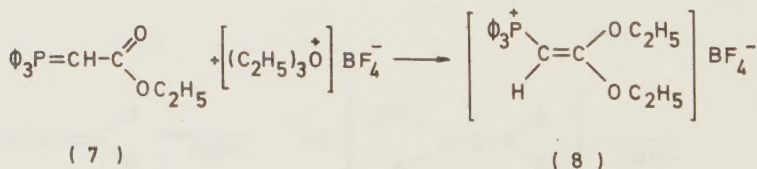
Die Autoren konnten das kumulierte Ylid (4) nicht in Substanz fassen, sondern identifizierten es durch Umsetzungen mit Aldehyden, Methylisocyanat und Diphenylketen, wobei durch Wittig-Reaktion die entsprechenden Kumuleme gebildet wurden.

H. Gilman und R.A. Tomasi <sup>2)</sup> synthetisierten das Diphenylvinyliden-triphenylphosphoran (6) analog aus dem um ein Kohlenstoffatom ärmeren Vinylphosphoniumsalz (5) durch Umsetzung mit Lithiumphenyl.

Auch dieses Ylid wurde nur an Hand eines Derivates nachgewiesen.

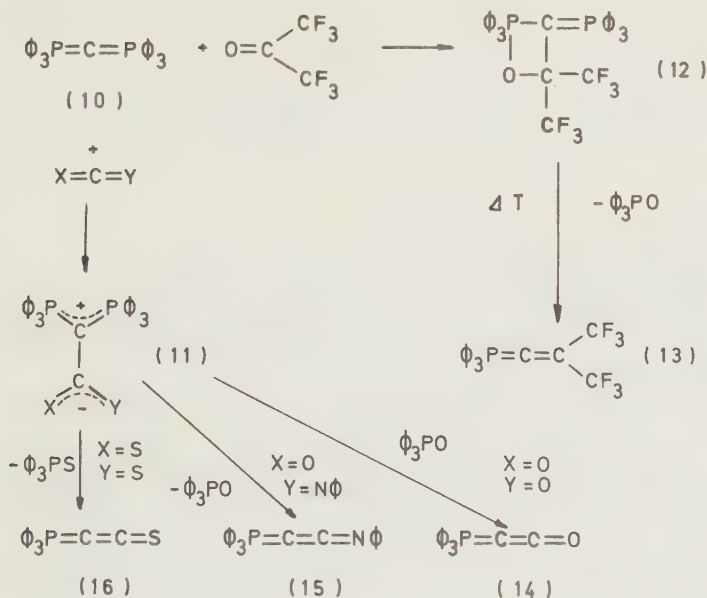


Zur Darstellung von Diäthoxyvinyliden-triphenylphosphoran (9) gingen H.J. Bestmann und R.W. Saalfrank <sup>3)</sup> vom Äthoxycarbonyl-methylen-triphenylphosphoran (7) aus. Die Umsetzung des Ylides (7) mit Triäthylxonium-tetrafluoroborat liefert überwiegend das O-Alkylierungsprodukt (8), das sich nach der Natriumamid-Methode in (9) überführen läßt.



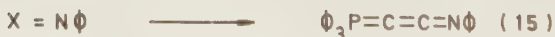
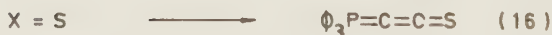
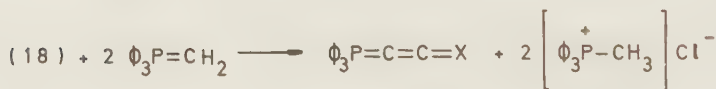
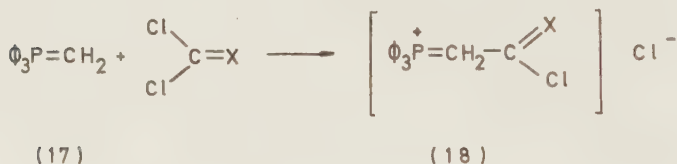
### 1.1.2. Durch Wittig-Reaktion, bzw. Reaktionen mit einer heteroanalogen Carbonylgruppe

Über die Möglichkeit, durch Wittig-Reaktion, bzw. durch Reaktion eines Phosphorans mit einer heteroanalogen Carbonylgruppe kumulierte Ylide darzustellen, berichteten als erste Matthews und Birum <sup>4)</sup>. Ausgangsverbindung ist hier das Hexaphenyl-carbodiphosphoran (10) <sup>5)</sup>, das ebenfalls als kumuliertes Ylid betrachtet werden kann. Dieses Ylid wird mit Kohlendioxid, Schwefelkohlenstoff, Phenylisocyanat und Hexafluoraceton umgesetzt, wobei primär die Additionsprodukte (11) bzw. (12) gebildet werden. Die Pyrolyse dieser Betaine liefert die kumulierten Ylide des Typs (13) bzw. (14) - (16).

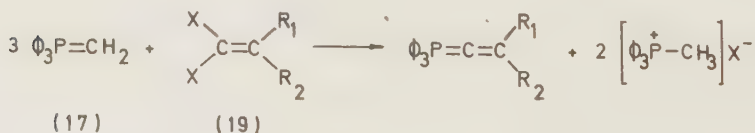


1.1.3. Durch Umsetzung von Methylentriphenylphosphoran mit Isocyanid-dichloriden oder Thiophosgen

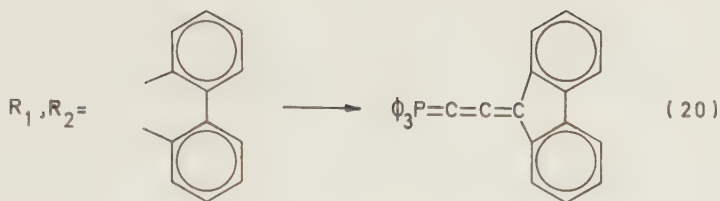
Methylentriphenylphosphoran (17) setzt sich mit Isocyanid-dichloriden oder Thiophosgen im Molverhältnis 3 : 1 primär zur Verbindung (18) um, die durch zweimalige Umylidierung durch überschüssiges (17) zum kumulierten Ylid weiterreagiert <sup>6)</sup>.



Dieses Verfahren wurde inzwischen auf eine allgemeinere Basis gestellt <sup>7)</sup>. Bei der Reaktion von (17) mit geminalen Dihalogenoolefinen (19), wiederum im Molverhältnis 3 : 1, entstehen neben zwei Mol Triphenylmethylphosphoniumhalogenid die isokumulierten Ylide (20) - (22).



X = Cl, bzw Br



Im Gegensatz zu (4) lassen sich die Ylide (20) - (22) nach diesem Verfahren in Substanz isolieren. Charakterisiert wurden sie sowohl durch spektroskopische Daten, als auch durch Umsetzung mit Carbonylverbindungen. Dabei werden analog zu (4) die entsprechenden Butatriene gebildet.

## 1.2. Molekülstrukturen der kumulierten Triphenylphosphorane

Bisher wurden drei der im vorigen Abschnitt beschriebenen kumulierten Ylide röntgenographisch vermessen:

Diäthoxyvinyliden-triphenylphosphoran (9) <sup>8)</sup>

Ketényliden-triphenylphosphoran (14) <sup>9)</sup>

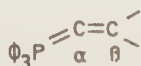
Thioketényliden-triphenylphosphoran (16) <sup>10)</sup>

Eine Übersicht über Bindungslängen und -winkel bringt die nachfolgende Tabelle.

Tabelle 1

| Ylid                                                               | $\angle \text{PCC}^\circ$ | Bindungslängen Å |       |                | $\angle \text{CCX}^\circ$ |
|--------------------------------------------------------------------|---------------------------|------------------|-------|----------------|---------------------------|
|                                                                    |                           | PC               | CC    | CX             |                           |
| $\Phi_3\text{P}=\text{C}=\text{C}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$<br>(9) | 125.6                     | 1.628            | 1.314 | 1.345<br>1.387 | —                         |
| $\Phi_3\text{P}=\text{C}=\text{C}=\text{O}$<br>(14)                | 145.5                     | 1.648            | 1.201 | 1.185          | 175.6                     |
| $\Phi_3\text{P}=\text{C}=\text{C}=\text{S}$<br>(16)                | 168.0                     | 1.677            | 1.209 | 1.595          | 178.3                     |

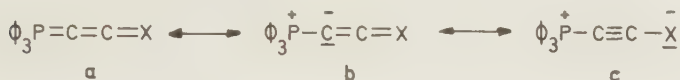
Aus den Daten, die die Röntgenstrukturanalysen liefern, ersieht man, daß diese kumulierten Ylide gewinkelt vorliegen. Grundsätzlich wird man diesen Aufbau auch für die nicht vermessenen Vertreter dieser Substanzklasse (4), (6), (13), (20), (21) und (22) annehmen dürfen.



Weiter läßt sich aus Tabelle 1 entnehmen, daß sich der  $\text{P}-\text{C}_\alpha-\text{C}_\beta$ -Winkel von (9) über (14) nach (16) beachtlich aufweitet.

Betrachtet man die Abstände  $\text{C}_\alpha-\text{C}_\beta$ , liegt hier zwischen (9) und (14) ein Sprung. Beim Diäthoxyvinyliden-triphenylphosphoran (9) ist die Bindungslänge  $\text{C}_\alpha-\text{C}_\beta$  vergleichbar mit der des Allens <sup>11)</sup>, während die entsprechenden Atomabstände beim Ketenyliden-triphenylphosphoran (14) und beim Thioketenyliden-triphenylphosphoran (16) den Werten für eine Dreifachbindung nahekommen.

Der Vergleich dieser Werte spricht dafür, daß der acetylenischen mesomeren Grenzform c, die man für die Ylide (14) und (16) formulieren kann, real ein großes Gewicht an der Elektronenverteilung im Molekül zukommt.



Für (9) wurde am -Kohlenstoffatom, an der für eine weitere Bindung am  $\text{sp}^2$ -hybridisierten C zu erwartenden Stelle ein Maximum der Elektronendichte festgestellt.

Zusammen mit den anderen röntgenographischen Daten dieses Moleküls ergibt sich, daß Diäthoxyvinyliden-triphenylphosphoran sowohl am C, als auch am C<sub>2</sub> eine  $\text{sp}^2$ -Hybridisierung aufweist, d.h. die Formel (9b') kommt der Molekülgeometrie am nächsten.



Die erst kürzlich bekannt gewordene Röntgenstrukturanalyse von N-Phenylimino-ketenyliden-triphenylphosphoran (15) lieferte Ergebnisse, die nach der Molekülgeometrie eine Einordnung von (15) zwischen Diäthoxyvinyliden-triphenylphosphoran (9) und Ketenyliden-triphenylphosphoran (14) in Tabelle 1 zulassen.

Diese Einordnung ist nicht nur nach strukturellen Gesichtspunkten gerechtfertigt, interessanterweise ist damit auch die Reihenfolge der Reaktivität gegeben.

Denn parallel zur Aufweitung des PCC-Winkels von (9) nach (16) geht eine schrittweise Abnahme der Basizität bzw. der Reaktivität der kumulierten Ylide einher.

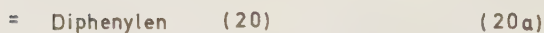
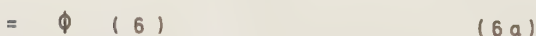
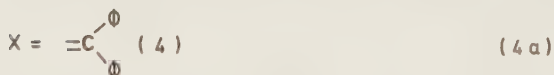
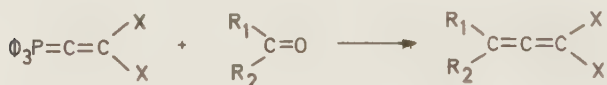
### 1.3. Reaktionen der kumulierten Triphenylphosphorane

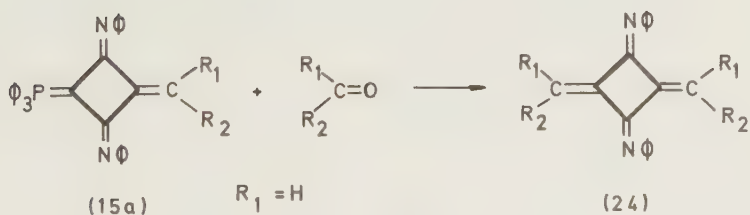
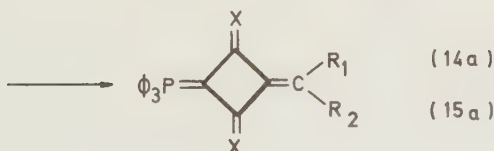
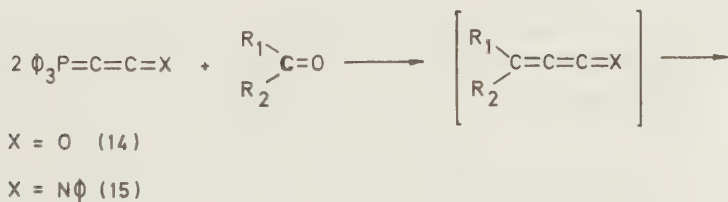
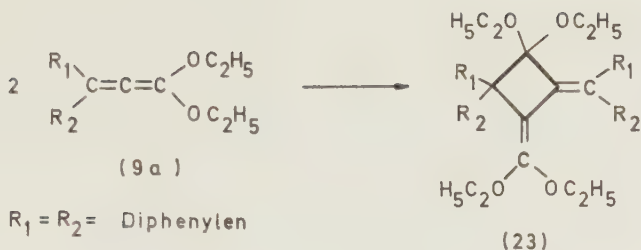
Die kumulierten Ylide sind durch die Anwesenheit zweier reaktiver Zentren in einem Molekül vor allem für synthetische Zwecke von Interesse. Die getrennte oder kombinierte Reaktion an den funktionellen Gruppen dieser Verbindungen ermöglicht eine breite präparative Anwendung.

#### 1.3.1. Reaktionen als Phosphorane

Die für Phosphorane typische Wittig-Olefinierung bietet sich auch bei den kumulierten Vertretern dieser Stoffklasse an.

Die bisher durchgeführten Reaktionen und die daraus resultierenden Produkte sind in folgender Übersicht zusammengestellt.





Bei den Umsetzungen der Ylide (4), (6), (9), (13), (20), (21) und (22) mit Carbonylverbindungen bilden sich die entsprechenden Allene bzw. Kumulene, die mit Ausnahme von (9a) in Substanz gefaßt werden können. Diäthoxyvinyliden-triphenylphosphoran (9) liefert unter diesen Bedingungen sofort (23), ein Dimerisationsprodukt aus (9a).

Die Ylide (14) und (15) setzen sich mit Carbonylverbindungen primär zu nicht faßbaren Kumulenen um, die mit einem Mol Ausgangsyldid die Vierring-Phosphorane (14a) bzw. (15a) bilden. Im Falle (15a) ist die Ylidgruppierung noch genügend reaktiv, um in einer weiteren Wittig-Reaktion das Radialen (24) zu bilden <sup>13)</sup>.

### 1.3.2. Reaktionen als Kumulene

Typische Reaktionen für Kumulene, Ketene und deren analoge Verbindungen sind Additionen und Cykloaditionen. Neben den bekannt gewordenen Untersuchungen von Matthews und Birum <sup>3)</sup> an Ketenyliden- und Thioketenyliden-triphenylphosphoran wurden vor allem im Arbeitskreis von H.J. Bestmann intensive Untersuchungen in dieser Hinsicht angestellt <sup>14) 15) 16)</sup>.

Beispielsweise sind durch Addition von R-H-aciden Verbindungen an die kumulierten Ylide eine Fülle neuer Phosphorane zugänglich geworden, deren Darstellung sonst sehr umständlich oder nicht möglich ist. Cykloaditionsreaktionen der kumulierten Ylide, insbesondere mit Heterocumulenen liefern Ringverbindungen verschiedener Größe. Im Einzelnen sollen diese Ergebnisse im Zusammenhang mit den eigenen Befunden diskutiert werden.

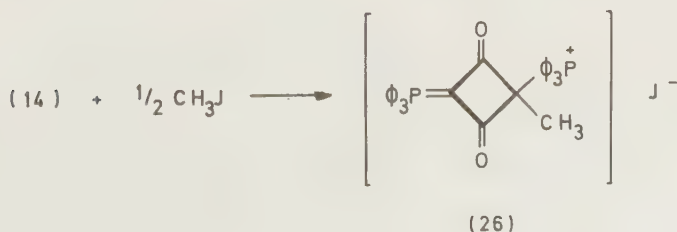
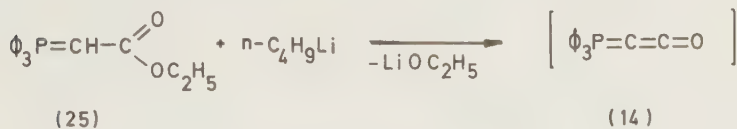
## 2. EIGENE ARBEITEN

### 2.1. Darstellung von Ketenyliden-triphenylphosphoran und Thioketenyliden-triphenylphosphoran

#### 2.1.1. Umsetzung von Carboäthoxymethylen-triphenylphosphoran mit lithiumorganischen Verbindungen

Ausgangspunkt für die eigenen Arbeiten waren Ergebnisse von R. Besold<sup>17)</sup>. Im Rahmen seiner Dissertation beschreibt er die Umsetzung von Carboäthoxymethylen-triphenylphosphoran (25) in benzolischer Lösung mit einem Äquivalent Lithiumbutyl. Die entstehende orangerot gefärbte Lösung wurde zur Identifikation mit Methyljodid umgesetzt, wobei eine weiße, kristalline Substanz erhalten wurde. Die spektroskopischen Daten dieser Verbindung (26) waren identisch mit den Angaben von Matthews und Birum<sup>4)</sup> über das Umsetzungsprodukt von Ketenyliden-triphenylphosphoran mit Methyljodid, dem die Autoren die Struktur (26) zuordneten.

Der Reaktionsverlauf der Besold'schen Umsetzung läßt sich damit wie folgt formulieren:

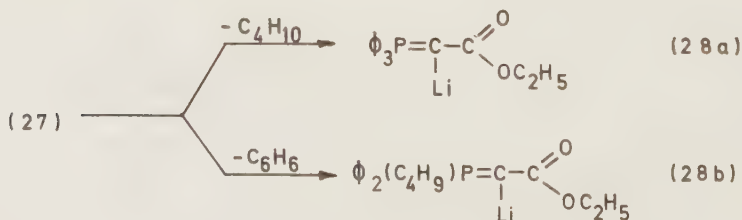


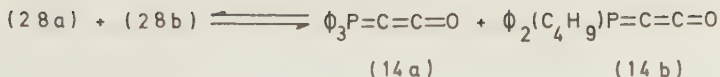
Die Bildung von (26) setzt also voraus, daß das kumulierte Ylid (14) in der Lösung vorgelegen haben muß.

Zusätzlich wurde als Nebenreaktion am Phosphor ein Austausch von Phenylgruppen gegen Butylreste festgestellt. Erkennbar war dies im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum durch breite Signale zwischen  $\tau = 8,2$  und  $9,2$ .

Um die Auswirkungen dieser Nebenreaktion zu umgehen, wurde die Umsetzung mit Lithiumphenyl durchgeführt. Die Reaktion mit Methyljodid liefert aus dieser Lösung ein spektroskopisch absolut einheitliches Produkt (26). Obwohl in der Reaktionsmischung Ketenyliden-triphenylphosphoran (14) vorliegen muß, läßt es sich jedoch nur in Spuren daraus direkt isolieren und IR-spektroskopisch nachweisen. Setzt man jedoch dem Reaktionsgemisch nach etwa 15 Stunden Reaktionsdauer genau ein Äquivalent Phenylisocyanat zu, so läßt sich nach dem Entfernen des Lösungsmittels und Versetzen des Rückstandes mit abs. Essigester das kumulierte Ylid in ca 50 % Ausbeute isolieren.

Auf Grund der experimentellen Tatsachen soll folgender Reaktionsverlauf diskutiert werden:



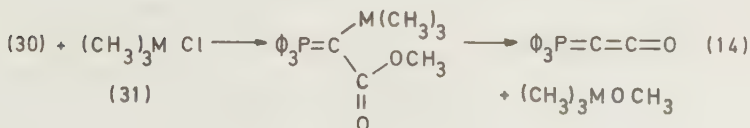
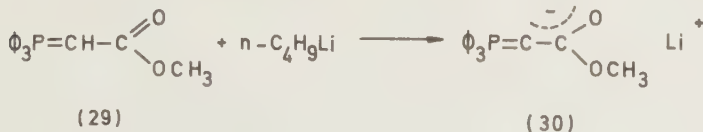


Erster Schritt ist eine 1.2-Addition der lithiumorganischen Verbindung an das Carboäthoxymethylen-triphenylphosphoran (25). Sehr wahrscheinlich wird dabei das Zwischenprodukt (27) mit pentavalentem Phosphor gebildet. (27) geht dann unter Abspaltung von Benzol oder Butan in die metallierten Ylide (28a) und (28b) über.

Die Eliminierung von Lithiumäthylat aus (28a) und (28b) zu den kumulierten Yliden (14a) bzw. (14b) scheint eine Gleichgewichtsreaktion zu sein, denn nur auf Zusatz von Phenylisocyanat, das das Lithiumalkoholat abfängt, lassen sich nennenswerte Mengen an kumuliertem Ylid isolieren.

Während der eigenen Arbeiten erschien zu diesem Thema eine vorläufige Mitteilung von J. Buckle und P.G. Harrison<sup>18)</sup>. Die Autoren behandeln das Carbomethoxymethylen-triphenylphosphoran (29) mit Butyllithium. Auf Zusatz von metallorganischen Verbindungen des Typs (31) isolieren sie Kettenyliden-triphenylphosphoran.

Es wird folgender Mechanismus formuliert:

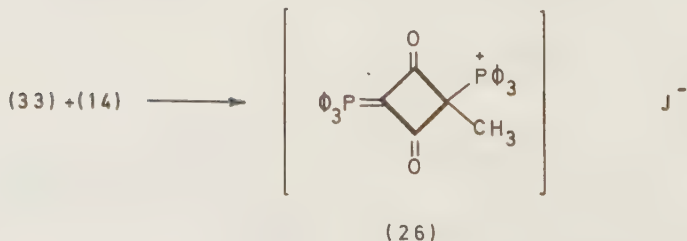
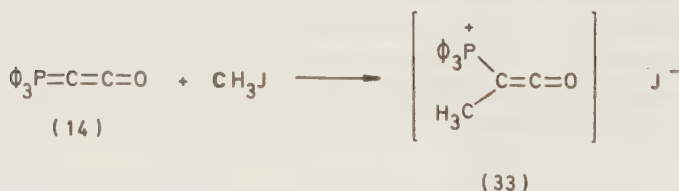


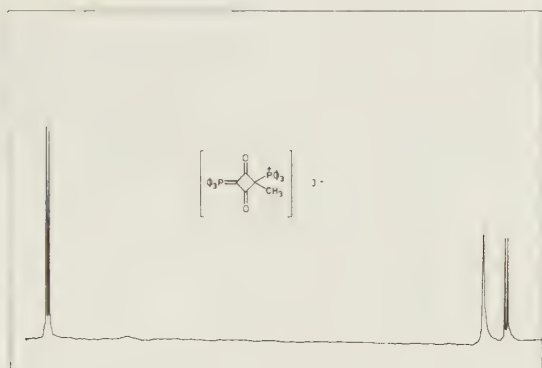
M = Sn, Si

Diese experimentellen Ergebnisse lassen sich mit den eigenen Resultaten sehr gut in Einklang bringen, wenn man annimmt, daß die Zwischenstufe (32) nicht erst gebildet wird, sondern daß das zugesetzte Trimethylchlor-stannan bzw. -silan als Abfangreagens für das Lithiummethylat dient, wodurch das oben geforderte Gleichgewicht auf die Seite des kumulierten Ylids verschoben wird.

Über die als Nebenreaktion auftretende Umgruppierung am Phosphoratom berichten die Autoren nicht. Den Beweis für diese Reaktion liefern  $^{31}\text{P}$ -kernresonanzspektroskopische Untersuchungen <sup>19)</sup>.

Es wurde zuerst reines Ketenyliden-triphenylphosphan mit einem halben Mol Methyljodid umgesetzt, wobei primär ein Molekül kumuliertes Ylid zum reaktiven Keten-Phosphoniumsalz (33) alkyliert wird, das dann seinerseits mit einem weiteren Molekül Ausgangsyld zum Endprodukt (26) weiter reagiert <sup>3)</sup>.





$^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum von (26)

Im Phosphor-Kernresonanzspektrum von (26) erscheint ein Dublett bei -26.1 ppm, das einer Phosphoniumsalzstruktur zugeordnet wird, während ein Dublett bei 1.4 ppm in dem für Ylide typischen Bereich liegt. Die Aufspaltung der Signale ist auf eine long-range-Kopplung der beiden Phosphoratome untereinander zurückzuführen. ( $J = 6.86 \text{ Hz}$ ) Wird die Reaktionslösung aus Carboäthoxymethylen-triphenylphosphoran und Lithiumbutyl mit Methyljodid versetzt und das resultierende Rohprodukt vermessen, so erhält man folgendes Phosphor-Kernresonanzspektrum:



$^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum des Salzgemisches (26) - (26b)

Neben den Signalen der reinen Verbindung (26), die in diesem Spektrum mit der größten Intensität auftreten, erscheinen in den jeweiligen charakteristischen Bereichen zwei weitere Dubletts, die auf die Anwesenheit zweier weiterer Verbindungen analoger Struktur schließen lassen. Folgende Werte wurden gemessen:

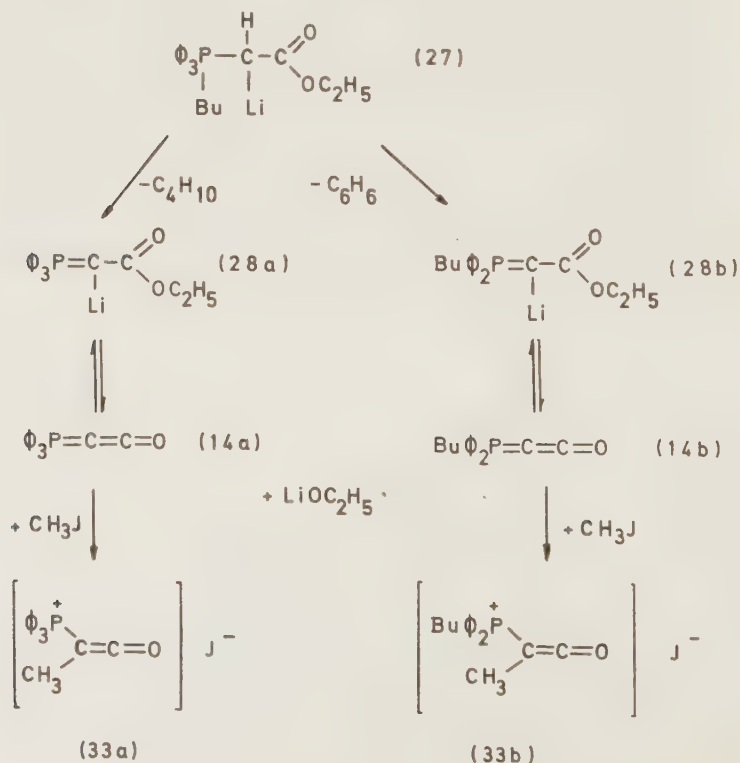
-26.8 ppm (d)  $J = 6.60$  Hz

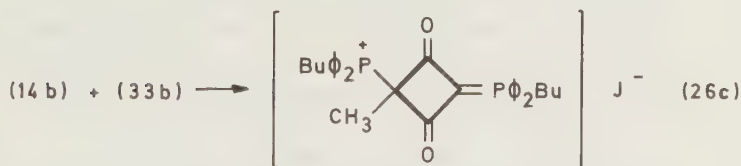
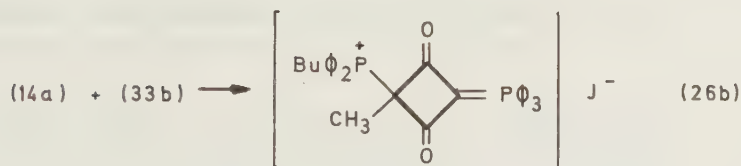
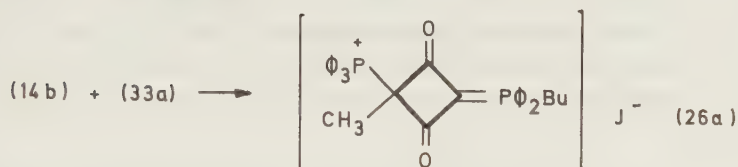
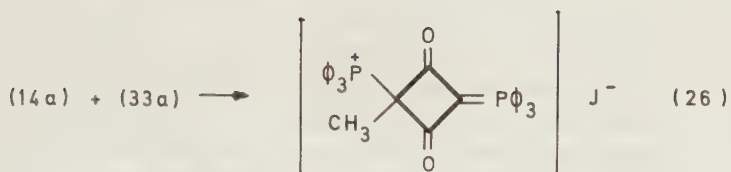
+ 1.5 ppm (d)  $J = 6.59$  Hz

-25.7 ppm (d)  $J = 6.59$  Hz

+ 1.0 ppm (d)  $J = 6.84$  Hz

Zur Interpretation dieses Spektrums sollen die Reaktionsmöglichkeiten des Systems Carboäthoxymethylen-triphenylphosphoran - Lithiumbutyl diskutiert werden.





Die postulierte Zwischenstufe (27) hat zwei Möglichkeiten zum metallierten Ylid weiterzureagieren:

Überwiegend wird Butan abgespalten und es bildet sich das einheitlich phenylsubstituierte Produkt (28a).

Der offensichtlich weniger begünstigte Weg besteht in der Eliminierung von Benzol, wobei die Butylgruppe im Molekül verbleibt und (28b) gebildet wird.

Diese metallierten Ylide stehen wiederum im Gleichgewicht mit den kumulierten Yliden (14a) und (14b).

Der Angriff von Methyljodid führt nun zu den reaktiven Ketenphosphoniumsalzen (33a) bzw. (33b), die sich mit (14a) und (14b) zu den Vierringverbindungen (26) - (26c) kombinieren können.

Im Phosphorresonanzspektrum sind drei dieser Salze, (26), (26a) und (26b) nachweisbar.

Zur Bildung von (26c) wäre eine Reaktion des Ylids (14b) mit dem Ketenphosphoniumsalz (33b) notwendig. Da beide Verbindungen jedoch Produkte einer Nebenreaktion sind und deshalb nur in relativ geringen Konzentrationen vorliegen, ist ein Zusammentreffen beider Partner in der Reaktionslösung wenig wahrscheinlich. Das Salz (26c) läßt sich aus diesem Grund in der Phosphorresonanz nicht mehr nachweisen.

#### 2.1.2. Umsetzung von Carbomethoxymethylen-triphenylphosphoran mit Natrium-bis-trimethylsilylamid

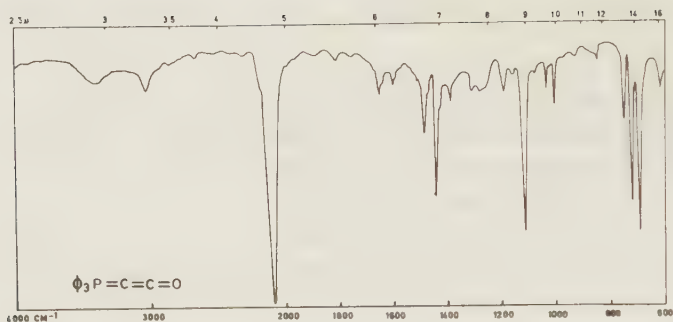
Prinzipiell schien die Abspaltung von Alkoholat aus Alkoxymethylen-triphenylphosphoranen mit Hilfe von Basen ein gangbarer Syntheseweg zum Ketenyliden-triphenylphosphoran zu sein. Dabei hat sich aber Lithiumphenyl als Base nicht bewährt, da die Umsetzung in größerem Maßstab nur unbefriedigende Ausbeuten liefert.

Als besonders geeignetes Reagens zur Eliminierung von Alkoholat aus Carbomethoxymethylen-triphenylphosphoran wurde Natrium-bis-trimethylsilylamid gefunden <sup>20)</sup>, das bereits mit Erfolg zur Bereitung salzfreier Ylidlösungen aus den korrespondierenden Phosphoniumsalzen herangezogen wurde <sup>21)</sup>.

Das Natriumsalz des Hexamethyl-disilazans, erstmals dargestellt und beschrieben von U. Wannagat et al. <sup>22)</sup> hat als Base folgende Vorteile:

Es ist leicht aus Hexamethyl-disilazan und Natriumamid zugänglich, als kristalline Substanz unter Schutzgas haltbar und auch in nicht polaren Lösungsmitteln gut löslich. Die letzte Eigenschaft des Natrium-bis-trimethylsilylamids, die gute Löslichkeit auch in nicht, oder nur wenig polaren Solventien ist von besonderem Wert,





IR-Spektrum von (14)

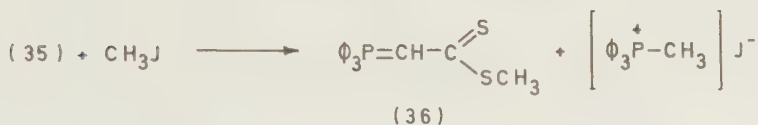
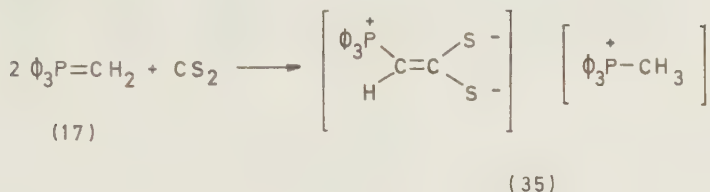
Tabelle 2 Vergleich der Moleküldaten

|                     | Literaturangaben <sup>23)</sup> | erhaltene Werte <sup>20)</sup>            |
|---------------------|---------------------------------|-------------------------------------------|
| IR                  | 4.7 $\mu$ (C=C=O)               | 2080 cm <sup>-1</sup> $\hat{=}$ 4.7 $\mu$ |
| <sup>31</sup> P-NMR | -2.6 ppm (Benzol)               | -5.4 (CDCl <sub>3</sub> )                 |
| MS                  | M <sup>+</sup> = 302            | M <sup>+</sup> = 302                      |
| Fp                  | 172 - 173.5 °C (korr.)          | 171 - 172 °C (unkorr.)                    |

2.1.3. Umsetzung von Methylthio-thiocarbonyl-methylen-triphenylphosphoran mit Natrium-bis- trimethyl-silylamid

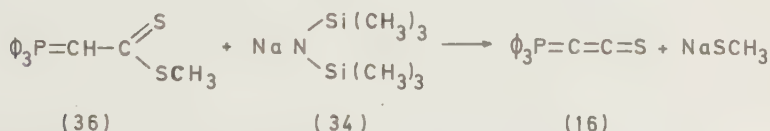
Es lag nahe, den oben geschilderten Syntheseweg auf die Darstellung von Thioketenyliden-triphenylphosphoran zu übertragen.

Die dem Carbomethoxymethylen-triphenylphosphoran entsprechende Dithioverbindung (36) ist auf folgendem Weg zugänglich <sup>24)</sup>.

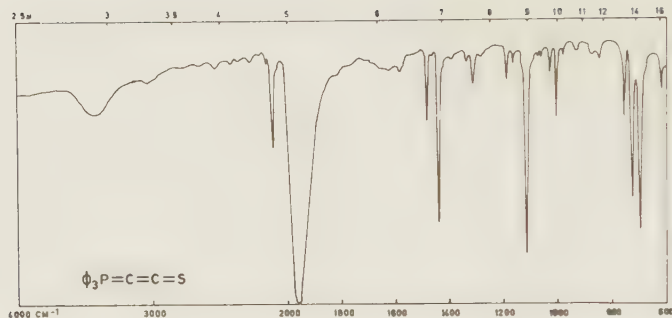


Methylentriphenylphosphoran (17) wird mit Schwefelkohlenstoff im Molverhältnis 2 : 1 zum binären Phosponiumsalz (35) umgesetzt, das sich mit Methyljodid zum Dithio-phosphoran (36) alkylieren läßt.

Die weitere Umsetzung von (36) mit Natrium-bis-trimethylsilylamid zum Thioketenyliden-triphenylphosphoran (16) verläuft vergleichsweise schneller als die Reaktion zum Ketenyliid, da das weniger basische Methanthiolat leichter gebildet wird und damit die bessere Abgangsgruppe für die Eliminierung darstellt.



Auch für dieses kumulierte Ylid stimmen die erhaltenen Moleküldaten mit den Literaturangaben <sup>25)</sup> gut überein.



IR-Spektrum von (16)

Tabelle 3 Vergleich der Moleküldaten

|                     | Literaturangaben <sup>23)</sup>       | erhaltene Werte <sup>20)</sup> |
|---------------------|---------------------------------------|--------------------------------|
| IR                  | 4.7 $\mu$ , 5.1 $\mu$ (C=C=S)         | 2110, 1950 $\text{cm}^{-1}$    |
| <sup>31</sup> P-NMR | +7.7 ppm ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ) | +8.1 ppm ( $\text{CDCl}_3$ )   |
| MG/MS               | MG (osm.): 315                        | $\text{M}^+ = 318$             |
| Fp                  | 224–226 °C (korr.)                    | 220–222 °C (unkorr.)           |

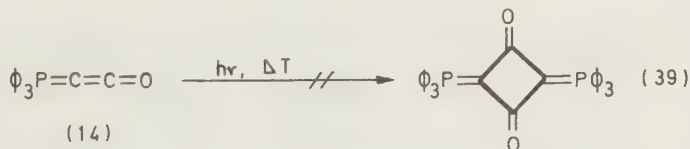
Frühere Versuche im Arbeitskreis, aus (36) Methanthiolat mittels Lithiumphenyl als Base abzuspalten, verliefen erfolglos. Möglicherweise wird primär entstehendes Thio-ketenyliden-triphenylphosphoran weiter umgesetzt. Es ist bekannt, daß Thiocarbonylgruppen von lithiumorganischen Verbindungen am Schwefel nucleophil angegriffen werden

können. Beak und Vorley<sup>26)</sup> haben diese inverse Addition von Nucleophilen an den Schwefel mit gleichzeitiger Ab-sättigung des Kohlenstoffs durch ein elektrophiles Agens "thiophile Addition" genannt. Aus einer Veröffentlichung von Schaumann und Valter geht hervor, daß dieses Reaktions-prinzip auch auf Thioketene übertragbar ist<sup>27)</sup>.

## 2.2. Reaktionen der kumulierten Ylide

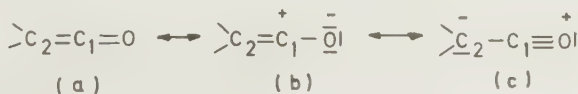
### 2.2.1. Dimerisierung

Während Ketoketene sehr leicht Dimere bilden, überwiegend mit Cyklobutandion-Struktur<sup>28) 29)</sup>, erweisen sich Keten-yliden-triphenylphosphoran und das S-analoge kumulierte Ylid als bemerkenswert stabil. Birum und Matthews gelang es nicht, das cyclische Dimere (39) auf direktem Wege darzustellen.



Zur Erklärung dieses Reaktionsverhaltens seien hier einige theoretische Aspekte erwähnt, die einen differenzier-ten Einblick in die Elektronenverteilung des kumulierten Doppelbindungssystems von Ketenen gestatten.

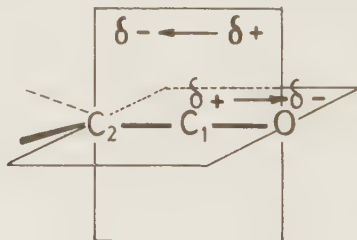
Aus der Sicht der Valence - Bond - Theorie lassen sich Ketene durch die drei Resonanzstrukturen (a) - (c) be-schreiben.



Berechnungen darüber, welchen Beitrag diese einzelnen Grenzformeln zur Elektronenverteilung im Ketensystem liefern, kommen zu folgendem Ergebnis <sup>30)</sup>:

Die Kohlenstoff-Sauerstoff-Bindung ist erwartungsgemäß stark in Richtung des Heteroatoms polarisiert. Dies wird wiedergegeben durch Form (b). Darüber hinaus zeigt jedoch die Elektronendichte in der Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindung, daß das Heteroatom zusätzlich als  $\pi$ -Donor fungiert. Damit trägt die Resonanzstruktur (c) mit der negativen Partialladung am Kohlenstoffatom 2 wesentlich zum Grundzustand des Moleküls bei. Bestätigt werden diese theoretischen Ergebnisse u.a. durch <sup>13</sup>C-NMR-spektroskopische Messungen, die von Firl und Runge durchgeführt wurden <sup>31) 32)</sup>.

Diese Donor - Acceptor - Funktion des Heteroatoms verleiht Ketenen 1.2-dipolaren Charakter.



Einerseits zieht der Sauerstoff aus der Carbonylgruppe Elektronen ab und induziert damit am Kohlenstoffatom 1 eine positive Partialladung. Andererseits wird über ein zu den eben betrachteten Bindungen orthogonales  $\pi$ -System vom Heteroatom negative Ladung zurückgegeben. Dies führt dazu, daß das Kohlenstoffatom 2 nucleophile Eigenschaften annimmt.

Beim Ketenyliden-triphenylphosphoran ist durch die elektronenreiche Ylidfunktion dieser für den Ketensystem

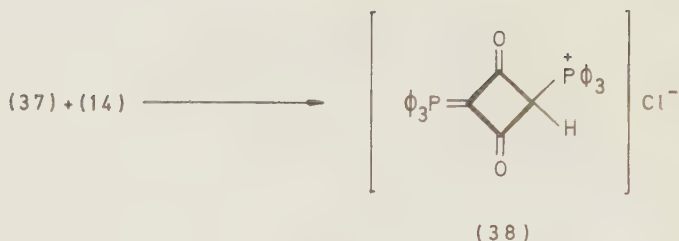
bestimmende push - pull - Effekt offensichtlich gestört. Das Heteroatom ist zwar auch hier verantwortlich für eine positive Polarisierung am Kohlenstoffatom 1, jedoch kommt seine  $\pi$ -Donoreigenschaft hier nicht zum Tragen. Da das Kohlenstoffatom 2 als Teil der Ylidfunktion einen beträchtlichen Elektronenüberschuß besitzt, stabilisiert sich das Molekül wie bereits im allgemeinen Teil erwähnt, durch Beteiligung einer acetylenischen Grenzstruktur am Grundzustand.

Um zu prüfen, ob die dimeren kumulierten Ylide, deren direkte Bildung nicht freiwillig erfolgt, existenzfähig sind - sie sind in einer der möglichen mesomeren Grenzformen als Cyklobutadiene darstellbar - wurde eine Synthese in zwei Schritten versucht.

#### 2.2.1.1. Protonierung

Für die Umsetzung des kumulierten Ylids (14) mit Methyljodid wurde das Ketenphosphoniumsalz (33) als reaktives Zwischenprodukt gefordert. Durch den Angriff des alkylierenden Agens geht das elektronenreiche Ketenyliden-triphenylphosphoran in ein Ketensystem im obigen Sinn über, das spontan mit überschüssigem Ausgangsyldid in einer  $(2\pi + 2\pi)$ -Cykloaddition ein Vierringaddukt bildet. Auch für das am  $\alpha$ -Kohlenstoffatom protonierte Ketenylid wird ein analoges Reaktionsverhalten beobachtet.

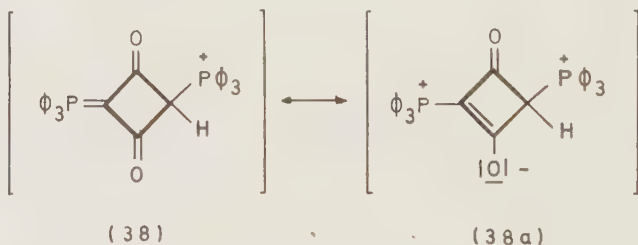




Als Säure wurde wasserfreier, ätherischer Chlorwasserstoff verwendet, der im Molverhältnis 1 : 2 mit (14) umgesetzt wurde.

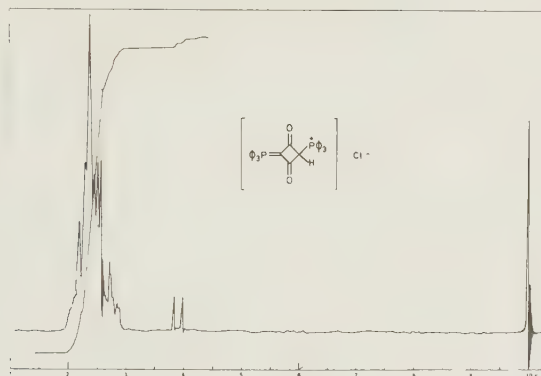
Die spektroskopischen Daten der erhaltenen weißen Verbindung sprechen für die Struktur (38).

Im IR-Spektrum erscheinen zwei Banden bei 1760 und 1645  $\text{cm}^{-1}$ , die durch die Carbonylgruppen hervorgerufen werden. Die Anwesenheit zweier Banden ist auf die Schwingungskopplung der beiden Carbonylgruppen zurückzuführen. Normale Werte für diese Bandenaufspaltungen liegen bei ca. 60 Wellenzahl-einheiten<sup>33)</sup>. Die breitere Aufspaltung in diesem Fall - 115  $\text{cm}^{-1}$  - läßt auf Anteile der Grenzform (38a) schließen.



Das Protonenresonanz-Spektrum zeigt die erwarteten Signale: Neben dem Multipllett der aromatischen Protonen zwischen  $2\tau$  und  $3\tau$  findet man bei  $\tau = 3.85$  ein Dublett, das auf Grund der Kopplungskonstanten  $J = 9$  Hz einem zum Phosphor  $\alpha$ -ständigen Wasserstoffatom zugeordnet werden kann.

Das Integrationsverhältnis beträgt 30 : 1.



$^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von (38)

Den entscheidenden Strukturbeweis liefert das  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum. Man findet ein für diese Substanzklasse typisches Bild. Die beiden Phosphoratome rufen zwei Signale hervor, die durch gegenseitige Kopplung über den Vierring hinweg als Dubletts erscheinen. Zentriert bei 1.4 ppm liegt die Resonanz des Ylidphosphors, bei -19.0 ppm die der Phosphoniumsalzgruppe. ( $J = 5.72 \text{ Hz}$ )

Es wurde auch versucht, aus Thioketenyliden-triphenylphosphoran durch Protonierung die zu (38) analoge Schwefelverbindung darzustellen.

Arbeitet man in benzolischer Suspension, erhält man auch nach längeren Reaktionszeiten ein Gemisch aus nicht umgesetztem Thioketenylid und einer Verbindung, der man eine Cyclobutandithion-Struktur zuordnen könnte.

Das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum zeigt neben dem Multipllett der aromatischen Protonen ein Dublett bei 1.5 $\tau$ . ( $J = 12 \text{ Hz}$ )

Aus dem Integrationsverhältnis zu den aromatischen Protonen ergibt sich eine Umsetzungsrate von ca. 40 - 50%.

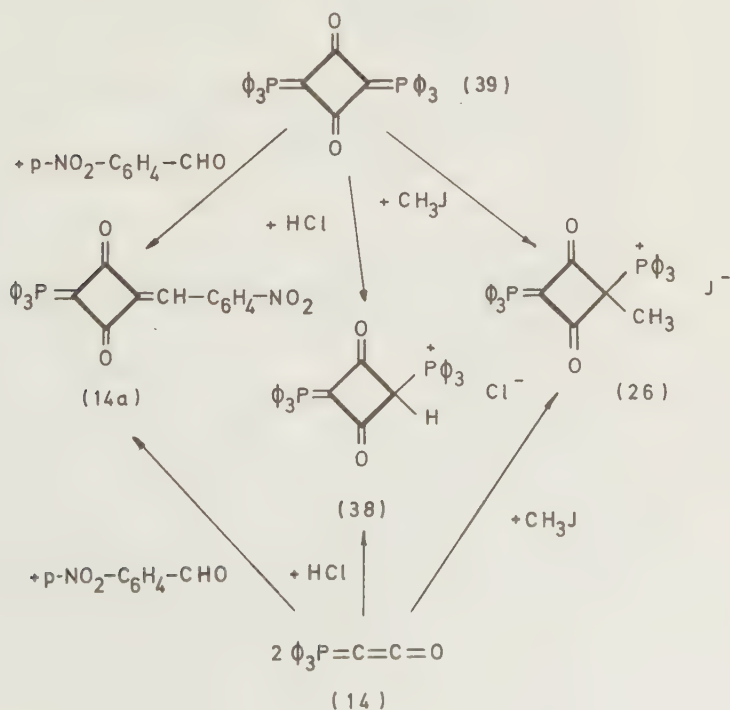


als Base versetzt. Es bildet sich spontan eine intensiv gelbe Lösung, aus der nach kurzer Zeit ein feinkristalliner, gelber Niederschlag ausfällt. Nach dem Absaugen wurde das Filtrat untersucht, in dem kein Ketenylden-triphenylphosphoran nachweisbar war.

Zur chemischen Identifikation des Niederschlags wurden folgende Umsetzungen durchgeführt:

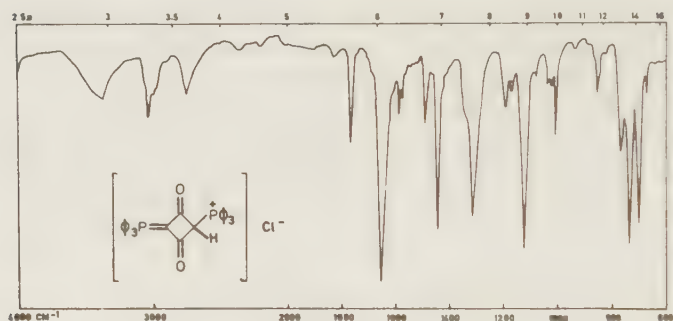
Mit p-Nitrobenzaldehyd im Molverhältnis 1 : 1 bildet sich sofort die Verbindung (14a), die auch aus Ketenylden-triphenylphosphoran und p-Nitrobenzaldehyd, umgesetzt im Molverhältnis 2 : 1, zugänglich ist.

Die Reaktion mit wasserfreier HCl führt in Umkehrung der Bildung zum Ausgangssalz (38) zurück, während die Alkylierung mit Methyljodid (26) liefert.

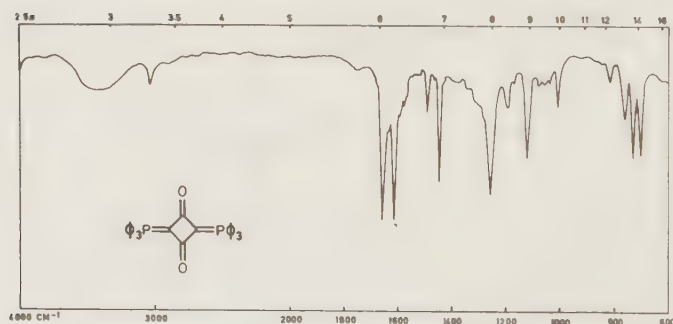


Alle Reaktionsprodukte wurden durch Spektrenvergleich mit unabhängig dargestelltem Material identifiziert.

Als Nächstes seien hier die IR-Spektren des Salzes (38) und des Folgeproduktes (39) diskutiert und mit den IR-spektroskopischen Daten des 2.2.4.4-Tetramethylcyclobutan-1.3-dion verglichen <sup>34)</sup>.



IR-Spektrum von (38)



IR-Spektrum von (39)

Die Carbonylschwingungen bei  $1760$  und  $1645\text{ cm}^{-1}$  im Spektrum von (38) werden durch die Deprotonierung in den längerwelligen Bereich -  $1650$  und  $1610\text{ cm}^{-1}$  - verschoben, die Intensität der Banden wird nahezu gleich und die Aufspaltung durch Schwingungskopplung verringert sich im Spektrum von (39) auf  $40\text{ cm}^{-1}$ . Beim Tetramethyl-cyklobutandion findet man gleich starke Carbonylabsorptionen bei  $1760$  und  $1730\text{ cm}^{-1}$ .

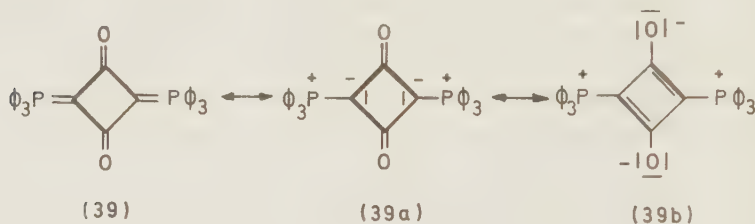
Die Verschiebung der Carbonylabsorptionen in den längerwelligen Bereich läßt sich durch Konjugationseffekte mit den beiden Ylidgruppierungen im Molekül (39) erklären. Das Zusammenrücken der beiden Banden auf  $40\text{ cm}^{-1}$  könnte in Anlehnung an das Spektrum des Tetramethyl-cyklobutandions als Anzeichen für die Symmetrie von (39) gewertet werden.

Das Massenspektrum läßt keinen direkten Schluß auf die Struktur (39) zu. Je nach Aufnahmebedingungen erhält man verschiedene Resultate. Wird die Substanz in der Ionenquelle schnell zum Verdampfen gebracht, beobachtet man als Signal mit der höchsten Intensität  $m/e = 302$  (monomeres Ketenylid). Daneben finden sich bei  $m/e = 278$  Triphenylphosphinoxid und bei  $m/e = 262$  Triphenylphosphin. Bei langsamem Aufheizen der Ionenquelle werden, vermutlich als thermische Zersetzungsprodukte, nur noch Triphenylphosphinoxid und Triphenylphosphin gefunden. In keinem Fall wurde für (39) ein Molekülion beobachtet.

Eine wichtige Stütze für die Struktur (39) liefert das  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum. Man findet nur ein Signal bei  $9.48\text{ ppm}$ . Diese Messung zeigt die Äquivalenz der beiden Phosphoratome und damit zugleich die Symmetrie der Verbindung, wie sie die Struktur (39) fordert.

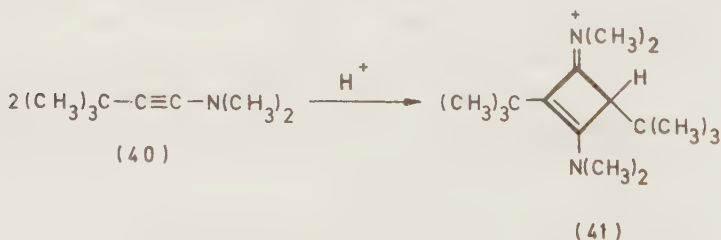
Monomeres Ketenylid (14) zeigt, ebenfalls in  $\text{CDCl}_3$  vermessen, ein Resonanzsignal bei  $-5.43\text{ ppm}$ .

Das Cyklobutan-1.3-dion-2.4-bis-triphenylphosphoran (39) läßt sich in einer der möglichen mesomeren Grenzstrukturen, (39b), als Donor-Acceptor-stabilisiertes 4-Annulen darstellen.



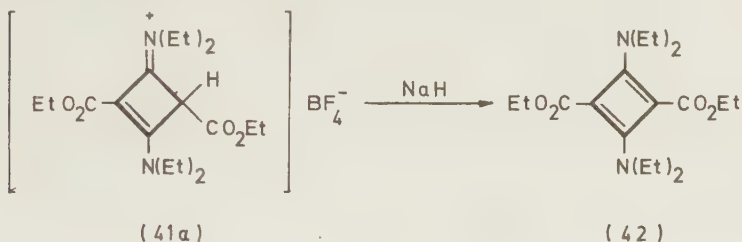
Die für Verbindung (39) angewandte Synthesemethode gleicht der bereits früher zur Darstellung Donor-Acceptor-substituierter Cyklobutadiene herangezogenen. An dieser Stelle sei deshalb kurz darauf eingegangen.

H.G. Viehe et al. <sup>35)</sup> stellten fest, daß Inamine der Struktur (40) bei der Protonierung in Cyklobutan-cyanine (41) übergehen.



R.Gompper und G.Seybold <sup>36)</sup> setzten das Cyklobutan-cyanin (41a) mit Natriumhydrid als Base um und konnten das Cyklobutadien (42) isolieren und spektroskopisch untersuchen.

In weiteren Arbeiten werden neue Vertreter dieser Verbindungsklasse untersucht und deren Reaktivität studiert <sup>37)38)</sup>.



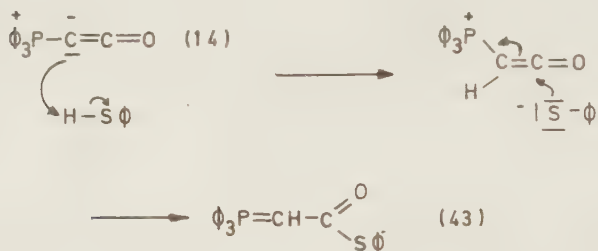
Röntgenstrukturanalyse <sup>39)</sup> und theoretische Berechnungen <sup>40)</sup> ergeben, daß die Verbindung (42) eine rautenförmige Struktur hat, wobei sich die Zentren mit den Donorsubstituenten einander nähern. Die Kohlenstoffatome im Ring haben in etwa gleiche Abstände. Zusammen mit den Werten aus Photoelektronen-, ESCA- und UV-Spektroskopie wird für das Molekül (42) eine Struktur mit delokalisierten  $\pi$ -Elektronen im Vierring gefordert.

In wie weit für das Cyklobutan-1.3-dion-2.4-bis-triphenylphosphoran (39) die mesomere Grenzform (39b) an der Elektronenverteilung beteiligt ist, muß erst an Hand einer Röntgenstrukturanalyse festgestellt werden.

### 2.2.2. Umsetzung mit OH-, NH- und SH-aciden Verbindungen

Bereits in ihrer ersten Veröffentlichung beschreiben Birum und Matthews <sup>25)</sup> die Umsetzung von Ketenyliden-triphenylphosphoran mit Methanol. Das erhaltene Reaktionsprodukt, Carbomethoxymethylen-triphenylphosphoran, wurde als chemischer Beweis für die Struktur des Ketenylids gewertet. Über weitere Additionsreaktionen dieser Art, bzw. deren Reaktionsprodukte wird nicht mehr berichtet.

Die Umsetzung von Ketenyliden-triphenylphosphoran (14) mit Mercaptanen verläuft rasch und in guten Ausbeuten. Als Beispiel sei hier die Reaktion mit Thiophenol formuliert.



Im ersten Schritt wird (14) am basischen Ylid-Kohlenstoffatom protoniert. Anschließend greift das Anion der H-aciden Komponente am positivierten Carbonyl-Kohlenstoffatom an, wobei das stabile Phosphoran (43) gebildet wird.

NH-acide Verbindungen, wie z.B. fünfgliedrige Stickstoffheterocyklen oder Arylsulfonamide erfordern schärfere Reaktionsbedingungen. Nach mehrstündigem Kochen in abs. Benzol erhält man in guten Ausbeuten die entsprechenden Säureamidylide.

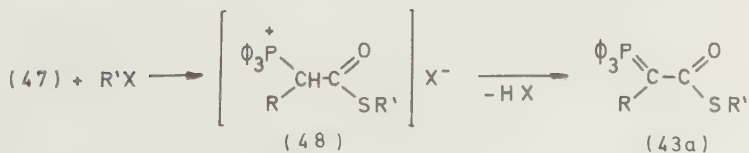
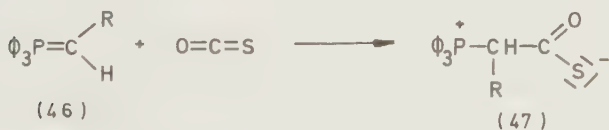
Aus dieser Verbindungsklasse wurden als Beispiele Pyrazol, Benzolsulfonylamid und p-Toluolsulfonylamid mit Ketenyliden-triphenylphosphoran umgesetzt. Dabei wurden die Verbindungen (44), (45a) und (45b) erhalten.

Tabelle 4 bringt eine Übersicht über die dargestellten Verbindungen und deren wichtigste spektroskopische Daten.

Tabelle 4

| Ylid                                                                                                                                                                                                        | IR, $\nu_{CO}$ (cm <sup>-1</sup> ) | <sup>1</sup> H-NMR, $\alpha$ H ( $\tau$ ) | Fp    |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------|-------------------------------------------|-------|
| $\Phi_3P=CH-C \begin{smallmatrix} \diagup O \\ \diagdown S\Phi \end{smallmatrix}$<br>(43)                                                                                                                   | 1605                               | 5.60 (d)<br>J = 21 Hz                     | 186 ° |
| $\Phi_3P=CH-C \begin{smallmatrix} \diagup O \\ \diagdown N \end{smallmatrix} \begin{smallmatrix} \diagup \\ \diagdown \end{smallmatrix} \begin{smallmatrix} \diagup \\ \diagdown \end{smallmatrix}$<br>(44) | 1615                               | 4.62 (d)<br>J = 21 Hz                     | 197 ° |
| $\Phi_3P=CH-C \begin{smallmatrix} \diagup O \\ \diagdown N \end{smallmatrix} HSO_2-C_6H_5$<br>(45a)                                                                                                         | 1595                               | 4.12 (d)<br>J = 12 Hz                     | 195 ° |
| $\Phi_3P=CH-C \begin{smallmatrix} \diagup O \\ \diagdown N \end{smallmatrix} H-Tos.$<br>(45b)                                                                                                               | 1610                               | 4.12 (d)<br>J = 12 Hz                     | 198 ° |

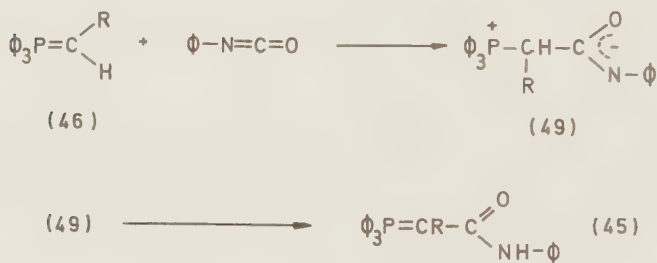
Verbindungen vom Typ (43) sind bereits seit längerem auf einem anderen Weg zugänglich<sup>42)</sup>.



Durch Umsetzung von Yliden der allgemeinen Struktur (46) mit Kohlenstoffoxysulfid erhält man Betaine (47), die mit Alkylhalogeniden zu den Phosphoniumsalzen (48) reagieren. Aus (48) lassen sich mit Basen die Ylide (43) darstellen.

Um Arylthiolester-ylide zu erhalten, muß der Syntheseweg über das kumulierte Ylid beschritten werden.

Auch für Carbonsäureamid-ylide besteht bereits eine gängige Darstellungsmethode.<sup>43)</sup>



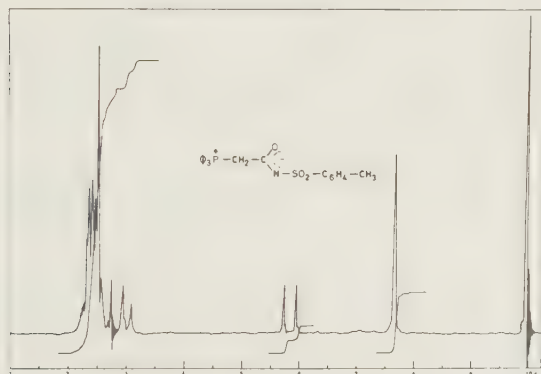
Die Ylide (46) reagieren mit Phenylisocyanat unter Bildung eines Betains (49). Trägt, wie hier am Formelbeispiel aufgeführt, das Betain ein Wasserstoffatom am  $\alpha$ -Kohlenstoff, isomerisiert es sich normalerweise zur Ylidform (45).

Die in dieser Arbeit dargestellten Arylsulfonamid-ylide zeigen in ihrem spektroskopischen Verhalten einige Besonderheiten, die am Beispiel der Verbindung (45b) aufgezeigt werden sollen.

Im IR-Spektrum wird keine NH-Schwingung beobachtet, die im Bereich von  $3550 - 3050 \text{ cm}^{-1}$  erscheinen sollte.

Außerdem fehlt eine, für sekundäre Amide typische Absorption, die sog. Amidbande II, die auf die NH-Valenzschwingung unter der Beteiligung der CN-Valenzschwingung zurückgeführt wird<sup>33)</sup>.

Das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum zeigt nicht das zu erwartende Integrationsverhältnis 1 : 3 vom Proton am Ylidkohlenstoffatom zur Methylgruppe des Tosylatrestes. Es werden immer Werte beobachtet, die eine nahezu 2 : 3 Relation anzeigen. Ein NH-Proton findet sich nicht.



$^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von (45b)

Eine Erklärung für diese spektroskopischen Befunde bietet die Annahme eines tautomeren Gleichgewichts zwischen Betain und Ylid.



Daß hier das Gleichgewicht weitgehend auf der Seite der Betainform liegt, ist auf den starken elektronenziehenden Effekt der Sulfonylgruppe zurückzuführen. Das Proton am Stickstoff ist so acid, daß es sich am basischen Ylidkohlenstoff anlagert.

Die verbleibende anionische Amidgruppierung stabilisiert sich durch eine dem Carboxylat-anion vergleichbare Mesomerie.

Eine Tautomerie ähnlicher Art beschreibt S. Pfohl <sup>44)</sup> für das  $\alpha$ -(N-Äthylthiocarbamoyl)-methylen-triphenylphosphoran (50).



Das Gleichgewicht liegt bei diesem System weitgehend auf der Seite des Ylids, läßt sich jedoch durch H-D-Austausch am Stickstoff und am  $\alpha$ -Kohlenstoff beweisen.

Die in Tabelle 4 aufgeführten Verbindungen werden mit p-Nitrobenzaldehyd in die entsprechenden Olefine übergeführt. Sie sind zusammen mit den wichtigsten spektroskopischen Daten in Tabelle 5 aufgezeigt.

Bei der Umsetzung der Ylide (43) - (45b) wurden deutliche Unterschiede in der Reaktivität festgestellt. Während (43) und (44) spontan mit p-Nitrobenzaldehyd reagieren, müssen (45a) und (45b) über Nacht mit der Carbonylverbindung in Benzol gekocht werden. Dieses Reaktionsverhalten läßt sich wieder durch die oben geforderte Tautomerie erklären. Da nur die Ylidform reagiert, muß diese während der Umsetzung, der Gleichgewichtslage entsprechend, aus dem Betain nachgebildet werden.

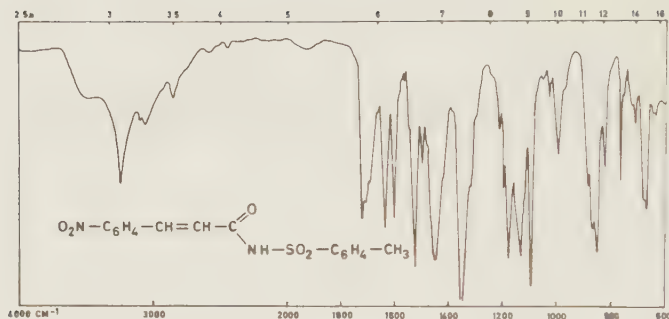
Tabelle 5

R = p-NO<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-

|                                                                                                                                                                 | $\nu_{\text{CO}}(\text{cm}^{-1})$ | $\nu_{\text{C=C}}(\text{cm}^{-1})$ | $\nu_{\text{NO}_2}(\text{cm}^{-1})$ | F p   |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------|------------------------------------|-------------------------------------|-------|
| $\text{R-CH=CH-C} \begin{array}{l} \text{=O} \\ \text{S } \phi \end{array}$<br>(51)                                                                             | 1689 *                            | 1630                               | 1352<br>1522                        | 173 ° |
| $\text{R-CH=CH-C} \begin{array}{l} \text{=O} \\ \text{N} \end{array}$ <br>(52) | 1710                              | 1631                               | 1350<br>1520                        | 181 ° |
| $\text{R-CH=CH-C} \begin{array}{l} \text{=O} \\ \text{NHSO}_2\text{-C}_6\text{H}_5 \end{array}$<br>(53a)                                                        | 1720                              | 1635                               | 1350<br>1518                        | 228 ° |
| $\text{R-CH=CH-C} \begin{array}{l} \text{=O} \\ \text{NH-Tos} \end{array}$<br>(53b)                                                                             | 1718                              | 1630                               | 1345<br>1519                        | 198 ° |

\* Die Verschiebung der Carbonyl-Absorptionsfrequenz in den langwelligen Bereich bei (51) ist auf die leichte Polarisierbarkeit des Schwefelatoms zurückzuführen. Die Lage der Bande ist typisch für Thiolester <sup>45)</sup>.

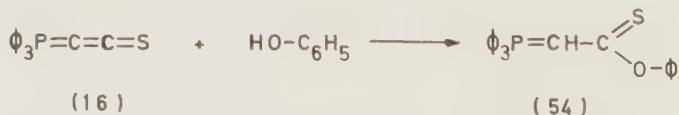
Die erhaltenen Arylsulfonamide der p-Nitrozimtsäure (53a) und (53b) zeigen im IR-Spektrum die erwarteten Banden. Bei ca 3240 cm<sup>-1</sup> sieht man die scharfe NH-Valenzschwingung, die Carbonylgruppe absorbiert bei 1630 cm<sup>-1</sup> und die Amidbande II zeigt sich, zwar nur als Schulter an einer der Nitroschwingungen bei 1540 cm<sup>-1</sup>.



IR-Spektrum von (53b)

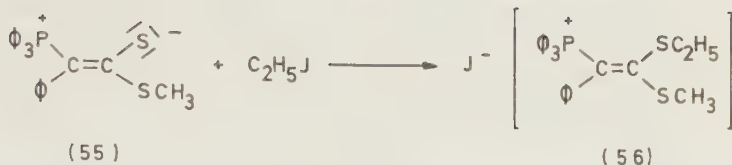
Thioketenyliden-triphenylphosphoran erwies sich Additionsreaktionen dieses Typs gegenüber sehr wenig reaktiv. NH-acide Verbindungen reagieren nicht und die Addition von Mercaptanen führt in Umkehrung der Bildung des Thioketenylids in die von H.J. Bestmann, R. Engler und H. Hartung ausführlich untersuchte Gruppe der Dithioylide (36) <sup>24</sup>).

Glatt addiert werden stark saure Oxyverbindungen wie z.B. Phenol. Man isoliert aus dieser Umsetzung das zu (43) isomere Produkt (54).

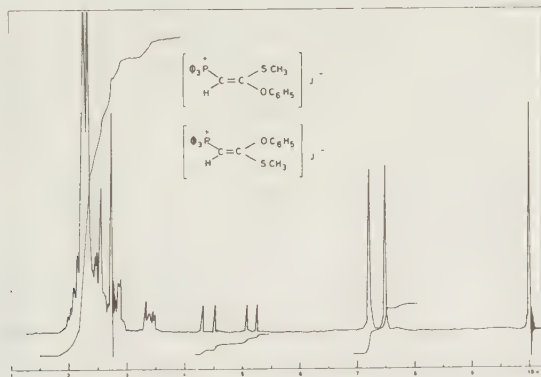


Phosphorane, die Thionester-Gruppierungen enthalten, werden allgemein als Betaine formuliert. Alkylierende Agenten greifen diese Verbindungen am Schwefel an.

R. Engler erhielt bei der Umsetzung der Verbindung (55) mit Äthyljodid nur eines der beiden möglichen Keten-mercaptopal-phosphoniumsalze.



Setzt man die Verbindung (54) mit Methyljodid um, isoliert man jedoch ein Gemisch aus den beiden geometrischen Isomeren (57a) und (57b).



<sup>1</sup>H-NMR-Spektrum des Z,E-Isomerengemisches (57a), (57b)

Im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum erscheint je ein Singulett für die jeweilige Methylgruppe bei  $\tau = 7.21$  und  $\tau = 7.47$ . Die Protonen an den  $\alpha$ -Kohlenstoffatomen erscheinen als Dubletts bei  $\tau = 4.42$  ( $J = 14$  Hz) und  $\tau = 5.17$  ( $J = 10$  Hz). Aus der Integration ergibt sich ein Isomerenverhältnis von ca 1 : 1.

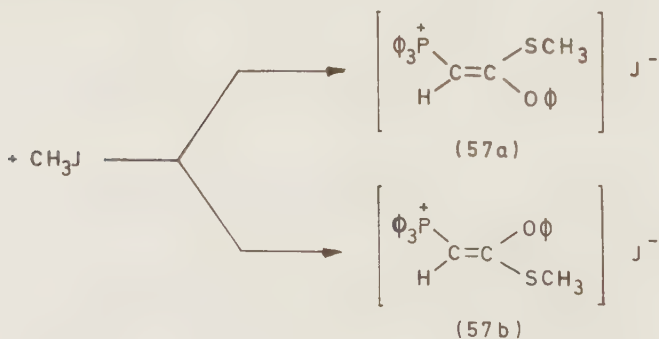
Während die Dithioverbindungen als reine Betaine aufzufassen sind, für die, wie Formelbild (55) andeutet, keine freie Drehbarkeit um die C-C-Achse mehr möglich

ist, gilt das offensichtlich nicht für (54).

Das Experiment zeigt, daß alkylierende Agentien ausschließlich am Schwefelatom angreifen. Das spricht für eine maßgebliche Beteiligung der Betainstruktur an der Elektronenverteilung im Molekül (54).

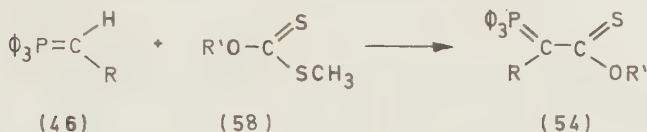
Andererseits ist die Bildung eines Isomerengemisches bestehend aus den beiden O,S-Ketenacetal-phosphoniumsalzen nur dann möglich, wenn das Molekül um die C-C-Bindung Drehungen ausführen kann. Dies ist nur in der Ylidform möglich.

Das Thionesterylid wird am ehesten durch die mesomeren Grenzstrukturen (54) und (54a) beschrieben.



Untersuchungen über den Einfluß, den wechselnde Substituenten an der Thionestergruppe und am  $\alpha$ -C auf das Z,E-Isomerenverhältnis des Alkylierungsproduktes haben, veröffentlichte ein japanischer Arbeitskreis <sup>46)</sup>.

Die benötigten Ylide stellten die Autoren auf folgendem Weg dar:



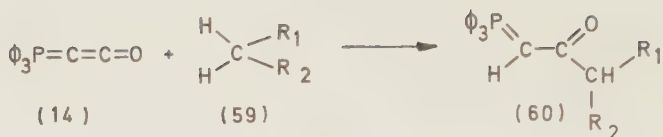
Thiocarboxylate der allgemeinen Struktur (58) werden mit Triphenylphosphoranen (46) umgesetzt. Unter Abspaltung von Mercaptid bilden sich Verbindungen des Typs (54). Der Mechanismus, Angriff des Ylids auf das Thiocarboxylat und Umylidierung durch ein zweites Mol Ylid wurde für ähnliche Fälle bereits früher publiziert <sup>47)</sup>.

### 2.2.3. Umsetzung mit CH-aciden Verbindungen

Als geeignete Reaktionspartner mit genügend hoher CH-Acidität für Umsetzungen mit Ketenyliden-triphenylphosphoran erwiesen sich neben Cyanessigester vor allem 1.3-Dicarbonylverbindungen. Nitroalkane oder Malonester reagieren nicht.

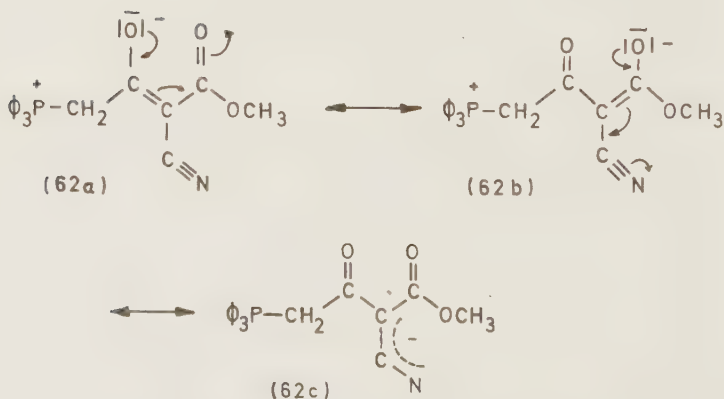
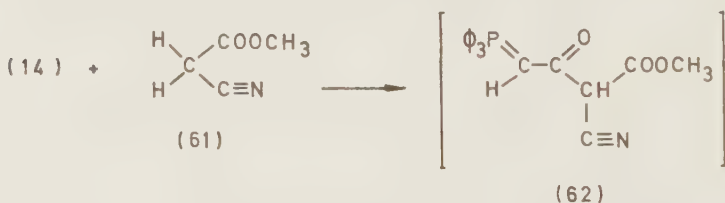
Die Addition wird wahrscheinlich auch hier, wie in Kapitel 2.2.2. ausgeführt, durch die Deprotonierung der H-aciden Komponente eingeleitet. Anschließend addiert sich das Anion an die Carbonylfunktion des Kumulens. Thioketenyliden-triphenylphosphoran ist auf Grund seiner nur noch sehr schwach ausgeprägten Basizität nicht mehr in der Lage, eine CH-acide Verbindung zu deprotonieren. Aus diesem Grund finden hier keine Umsetzungen statt.

Die Umsetzung von Ketenyliden-triphenylphosphoran mit CH-aciden Verbindungen führt zu Phosphoranen der allgemeinen Struktur (60).



Spektroskopisch stellen sich diese Ylide nicht in der Form (60) dar, sondern es werden in Abhängigkeit von den Substituenten  $R_1$  und  $R_2$  unterschiedliche Tautomerien beobachtet.

Cyanessigsäure-methylester (61) setzt sich in siedendem Benzol mit Ketenyliden-triphenylphosphoran zu Verbindung (62) um.



Aus dem Protonenresonanzspektrum läßt sich entnehmen, daß das Molekül in einer der Betainformen (62a) - (62c) vorliegt. Bei  $\tau = 4.89$  erscheint ein Dublett ( $J = 12$  Hz), das sich den zum Phosphor  $\alpha$ -ständigen Protonen zuordnen läßt, die Estermethylgruppe erscheint als Singulett bei  $\tau = 6.45$ . Das Integrationsverhältnis zwischen beiden Signalen beträgt exakt 2 : 3. Ein H-D-Austausch am  $\alpha$ -C wird beobachtet.

Durch Delokalisierung der negativen Ladung, die in den Formen (62a) - (62c) angedeutet ist, werden im IR-Spektrum die charakteristischen Absorptionsbanden in den längerwelligen Bereich verschoben.

Die Nitrilgruppe erscheint scharf bei  $2200\text{ cm}^{-1}$ . Die Bande bei  $1660\text{ cm}^{-1}$  wird der Ester-carbonylschwingung zugeordnet und bei  $1575\text{ cm}^{-1}$  absorbiert die zum Phosphor  $\beta$ -ständige Carbonylgruppe.

Auch mit reaktiven Aldehyden ließ sich von (62) kein Olefin mehr durch Wittig-Reaktion darstellen. Das kann mit als Bestätigung für das Vorliegen der Verbindung als Betain dienen.

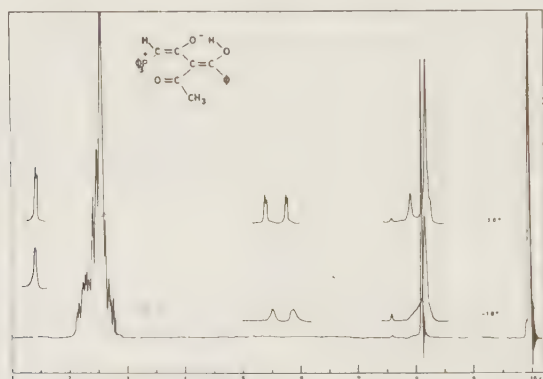
Weitere Additionsprodukte wurden wie schon erwähnt, durch Umsetzung von Ketenyliden-triphenylphosphoran (14) mit 1.3-Dicarbonylverbindungen dargestellt.

Als Vertreter dieser Substanzklasse wurden eingesetzt: Acetylaceton (63), Acetessigester (64), Benzoylaceton (65) und Dibenzoylmethan (66). Es wurden folgende Verbindungen isoliert:





Die Reaktionsprodukte (67) - (70) zeigen einige kernresonanzspektroskopische Eigenschaften, die hier am Beispiel der Verbindung (69) diskutiert werden sollen.



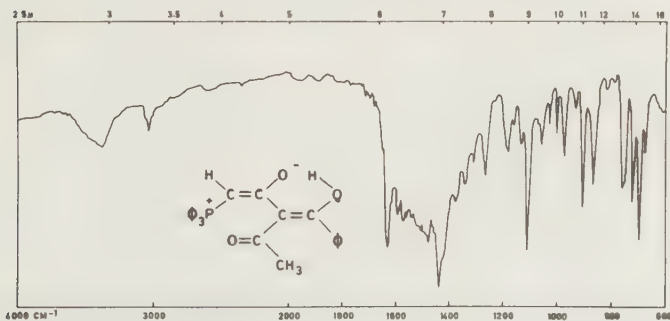
Temperaturabhängiges <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum von (69)

Ein bei Raumtemperatur aufgenommenes Protonenresonanzspektrum weist neben dem Multipllett der aromatischen Protonen, zentriert bei  $\tau = 2.45$ , nur ein Singulett bei  $\tau = 7.07$  für die Methylgruppe auf.

Senkt man schrittweise die Temperatur auf  $-50^{\circ}\text{C}$  ab, so bildet sich bei  $\tau = 5.60$  aus den zuvor auftauchenden, verbreiterten Signalen ein scharfes, in sich aufgespaltenes Dublett, das man auf Grund der Kopplungskonstante von  $J = 20 \text{ Hz}$  einem zum Phosphor  $\alpha$ -ständigen Proton zuordnen kann.

Im selben Maße beobachtet man auch bei sinkender Temperatur im Bereich von  $\tau = -9$  ein ständig schärfer werdendes Signal, das dann bei  $-50^{\circ}\text{C}$  auch Dublettstruktur zeigt. In diesem Bereich liegt die Resonanzfrequenz von Enolprotonen.

Das IR-Spektrum von (69) zeigt zwar keine Absorptionsbande um  $3000 \text{ cm}^{-1}$ , die Wasserstoffbrückenbindungen anzeigen würde; es sind jedoch Beispiele bekannt, wo diese Schwingung so verbreitert wird, daß sie im Untergrund verschwindet <sup>48)</sup>. Weiter beobachtet man eine in den langwelligeren Bereich verschobene, diffuse Carbonylabsorption, die auf starke Konjugationseffekte schließen läßt.



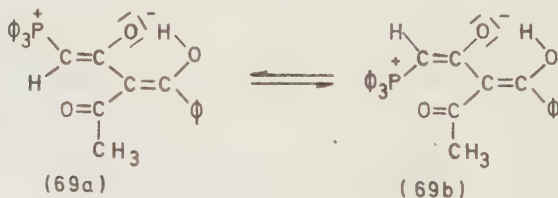
IR-Spektrum von (69)

Diese molekülspektroskopischen Aussagen lassen sich wie folgt interpretieren:

Das Zusammenbrechen der Signale für das  $\alpha$ -Proton und das enolische Wasserstoffatom wird bei Raumtemperatur durch einen raschen Austausch bedingt, wobei sich auch das  $\alpha$ -Proton an den vielen Tautomeriemöglichkeiten des Moleküls (69) zu beteiligen scheint.

Im Fall eines schnellen Austausches beobachtet man für zwei Protonen ein Koaleszenzsignal <sup>49)</sup>. Da aber im gesamten Bereich der Kernresonanz ein solches Signal nicht gefunden wird, muß man annehmen, daß es mit dem Aromatenmultipllett zusammenfällt. Die Fehlergrenze der Integration erlaubt darüber jedoch keine definitive Aussage. Senkt man die Temperatur, verlangsamt sich der Austauschprozess und bei  $-50^{\circ}\text{C}$  sind die Protonen an ihren zu erwartenden Positionen fixiert. Bei  $\tau = 5.60$  erscheint das  $\alpha$ -Proton und durch die Lokalisierung als Enolwasserstoffatom verschiebt sich die Lage des anderen Protons nach  $\tau = -9$ .

Ein zweiter Effekt ist für die bei dieser Temperatur auftretende Signalaufspaltung verantwortlich. Durch Energieentzug aus dem System wird die freie Drehbarkeit im Molekül eingeschränkt. Es treten Rotamere auf; zwei mögliche Formen sind (69a) und (69b).



Aus der Aufspaltung die die Methylgruppe zeigt ersieht man, daß ein Isomeres bevorzugt vorliegt. Wahrscheinlich sind Strukturen wie (69b), da sich hier eine stabile PO-wechselwirkung ausbilden kann.

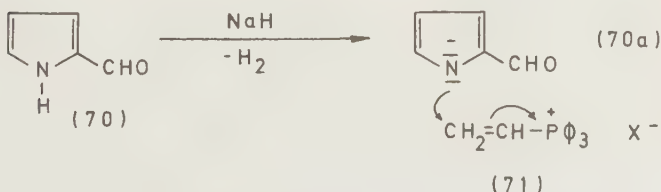
Temperaturabhängige Rotationsisomere an  $\beta$ -carbonylsta-  
bilisierten Phosphoranen wurden bereits häufig beobach-  
tet und untersucht 50) 51) 52).

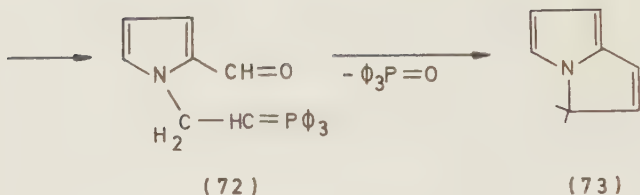
Aus den oben angedeuteten tautomeren und mesomeren For-  
men, die auf die ganze Gruppe der Verbindungen (67) -  
(70) anwendbar sind, läßt sich leicht ersehen, daß hier  
Wittig-Reaktionen auch mit aktivierten Carbonylverbindun-  
gen nicht mehr möglich sind. Dagegen zeigen diese Mole-  
küle als Chelatbildner deutliche Reaktion mit EisenIII-  
chlorid.

#### 2.2.4. Ringschlußreaktionen

Durch Umsetzung von Ketenyliden-triphenylphosphoran mit  
solchen XH-aciden Verbindungen, die im Molekül eine wei-  
tere, Yliden gegenüber reaktive Gruppe tragen, sollten  
sich Ringschlüsse erzielen lassen.

Die Möglichkeit, kumulierte Ylide für diese Ringschluß-  
reaktionen einzusetzen, stellt eine Erweiterung des  
Syntheseprinzips von E.E. Schweizer dar. Es eröffnet  
den Zugang zu heterocyklischen Verbindungen und sei hier  
kurz am Beispiel der Umsetzung von Pyrrolaldehyd mit Vi-  
nyl-triphenylphosphoniumhalogenid aufgezeigt:

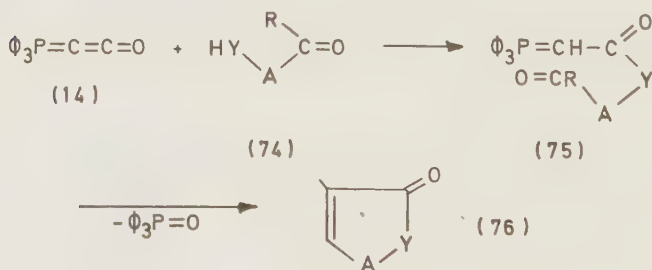




Aus der NH-aciden Komponente (70) wird mit Natriumhydrid als Base das Anion (70a) dargestellt, das in einer Michael-Addition das Vinylphosphoniumsalz (71) angreift; dabei wird das Phosphoran (72) gebildet, das in einer intramolekularen Wittig-Reaktion den Heterocyclus (73) liefert.

Umsetzungen dieser Art wurden durchgeführt mit Hydroxyaldehyden 53a) 53b), Hydroxyketonen 53c) 53d), Monohydraten, Monoximen 53e) und Aminoaldehyden 53f) 53g) 53h). Verbindungen aus diesen Substanzklassen lassen sich auch mit Ketenyliden-triphenylphosphoran zu heterocyklischen Molekülen umsetzen.

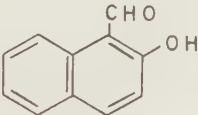
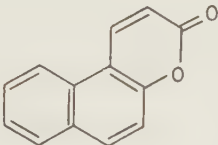
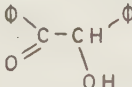
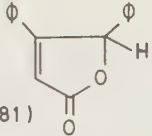
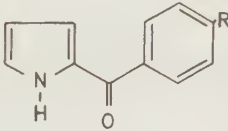
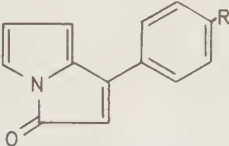
Der Reaktionsablauf läßt sich durch folgende allgemeine Formulierung darstellen:



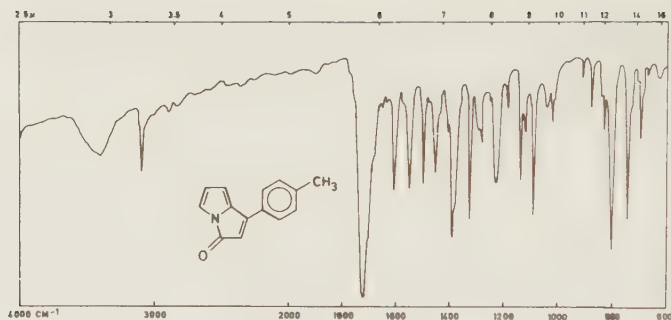
Der Zusatz einer Base ist bei diesen Reaktionen nicht erforderlich, da, wie in Kapitel 2.2.2. ausgeführt wurde, das kumulierte Ylid die H-acide Komponente (74) de-

protoniert und anschließend addiert. Der Ringschluß von (75) erfolgt hier auch durch intramolekulare Wittig-Reaktion. Die so erhaltenen Lactone bzw. Lactame sind in der folgenden Tabelle aufgeführt:

Tabelle 6

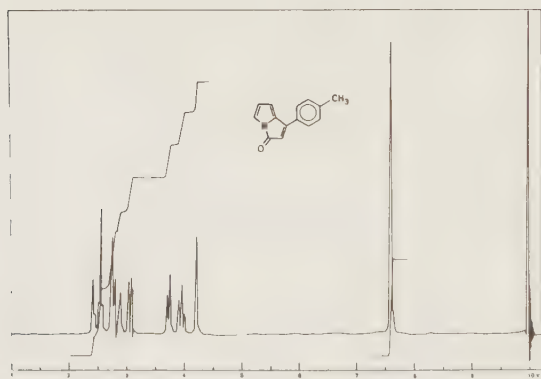
| Ausgangsverbind.                                                                           | Heterocyclus                                                                               | Fp / Ausbeute                                                           |
|--------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------|
| <br>(77)  | <br>(80)  | 117° / 73%<br>Lit. <sup>54)</sup> 118°                                  |
| <br>(78)  | <br>(81)  | 149° / 58%<br>Lit. <sup>55)</sup> 151.5°                                |
| <br>(79) | <br>(82) | R = H, (83a)<br>81° / 86%<br><br>R = CH <sub>3</sub> (83b)<br>98° / 69% |

Alle Verbindungen zeigen im Massenspektrum ein starkes Molekülion. Die anderen charakteristischen Strukturelemente die sich aus molekülspektroskopischen Daten entnehmen lassen, seien hier am Beispiel der Verbindung (82b) aufgeführt.



IR-Spektrum von (82b)

Das IR-Spektrum zeigt eine starke Bande bei  $1722\text{ cm}^{-1}$ . In diesem Bereich zeigen die meisten fünfgliedrigen Lactame die Carbonylabsorption. Die Doppelbindung erscheint als mittelstarke Bande bei  $1610\text{ cm}^{-1}$ .

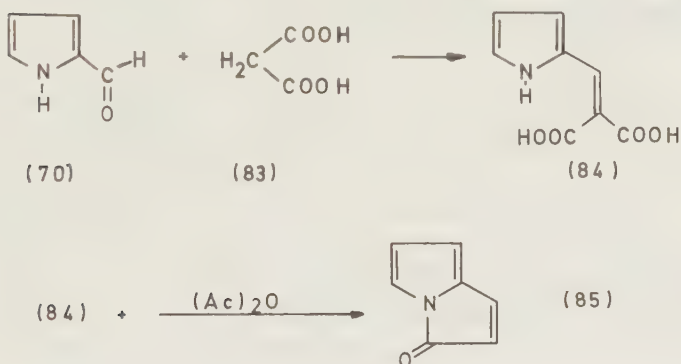


<sup>1</sup>H-NMR-Spektrum von (82b)

Für das Protonenresonanzspektrum läßt sich eine einfache Signalzuordnung treffen. Das Multiplett zwischen  $\tau = 2.32$  und  $\tau = 4.05$  wird durch die aromatischen und heterocyclischen Protonen hervorgerufen. Als Singulett erscheint

das olefinische Wasserstoffatom bei  $\tau = 4.23$  und die Methylprotonen liefern ein Signal bei  $\tau = 7.51$ .

Während die Lactone (80) und (81) seit langer Zeit bekannt sind <sup>54) 55)</sup>, wurden erst ab 1960 Synthesewege zu nicht mit Aromaten anellierten Pyrolizino-  
nen-(3) bekannt <sup>56) - 59)</sup>. Der Grundkörper dieser Verbindungsklasse (85) wurde von W. Flitsch et al. erstmals dargestellt <sup>58)</sup>.



Durch Kondensation von Pyrrolaldehyd (70) mit Malonsäure entsteht 2- $\beta,\beta$ -Dicarboxyvinyl-pyrrol (84), das in siedendem Acetanhydrid in das Pyrolizinon-(3) (85) übergeht.

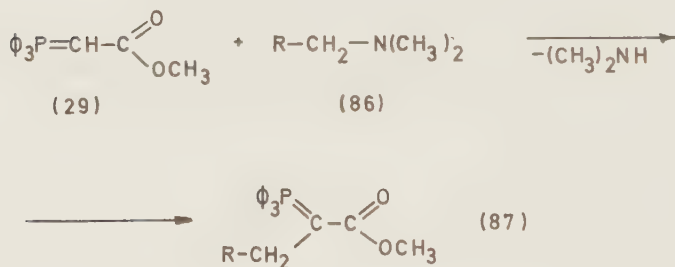
Eigene Darstellungsversuche, ausgehend von Ketenylidetriphenylphosphoran und Pyrrolaldehyd, lieferten ebenfalls die Verbindung (85), wobei die Literaturangaben über dessen extreme Flüchtigkeit voll bestätigt wurden.

Das oben erwähnte Syntheseprinzip, Addition an das kumulierte Ylid und anschließender Ringschluß durch intramolekulare Wittig-Reaktion, läßt sich im zweiten

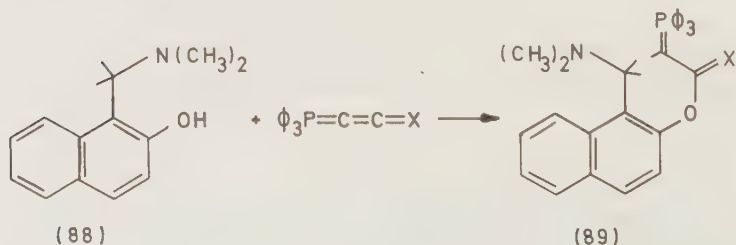
Reaktionsschritt dadurch modifizieren, daß der Ring durch nucleophilen Angriff auf das Ylid-Kohlenstoffatom geschlossen wird. Als spezielles alkylierendes Agens wird eine Mannich-Base eingesetzt.

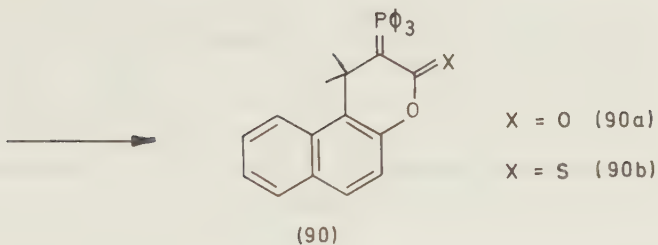
Reaktionen von Phosphoryliden mit Mannich-Basen gehen auf die Arbeiten von M.P. Strandtmann zurück<sup>60)</sup>.

$\beta$ -carbonylstabilisierte Ylide wie Carbomethoxymethylen-triphenylphosphoran (29) reagieren mit Dimethylaminomethyl-Verbindungen (86) unter Aminabspaltung zu dem C-alkylierten Produkt (87).



Als Beispiel für den Ringschluß durch intramolekulare Alkylierung sei hier die Umsetzung von Ketenyliden- und Thioketenyliden-triphenylphosphoran mit 1-Dimethylaminomethyl-2-naphthol (88) formuliert.

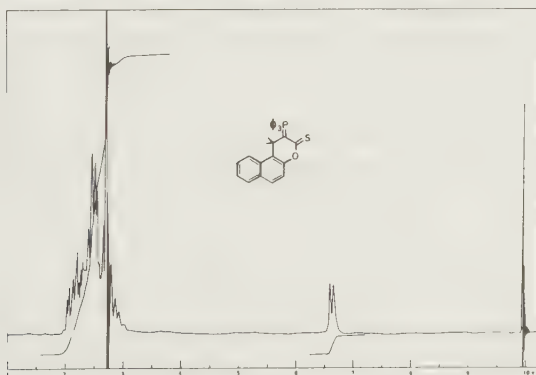




Im ersten Schritt wird das Phenol (88) an das kumulierte Ylid unter Ausbildung des Additionsproduktes (89) angelagert. Bei erhöhter Temperatur spaltet (89) Dimethylamin ab und cyclisiert zum Ylid (90).

Die Verbindungen (90a) und (90b) werden mit spektroskopischen Mitteln identifiziert.

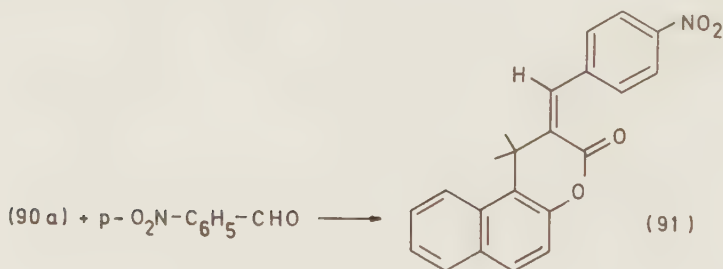
Im Massenspektrum finden sich die jeweiligen Molekulationen bei  $m/e = 458$  und  $m/e = 474$  als starke Signale. Verbindung (90a) zeigt im IR-Spektrum die Carbonylbande bei  $1620\text{ cm}^{-1}$ , für (90a) und (90b) erscheint die Schwingung für die CO-Einfachbindung bei  $1128$  bzw.  $1130\text{ cm}^{-1}$ .



$^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von (90b)

Das Kernresonanzspektrum zeigt für beide Verbindungen ein Dublett, das nach Lage und Integrationsverhältnis den beiden zur Ylidgruppe  $\alpha$ -ständigen Wasserstoffatomen zuzuordnen ist; (90a)  $\tau = 6.45$ , (90b)  $\tau = 6.65$ . Bemerkenswert ist hier der geringe Wert der Konstante für diese PH-long-range-Kopplung mit  $J = 4$  Hz. Normale  $\beta$ -P-Kopplungen liegen im Bereich über 20 Hz.

Das Ylid (90a) reagiert spontan mit p-Nitrobenzaldehyd zum Olefin (91).

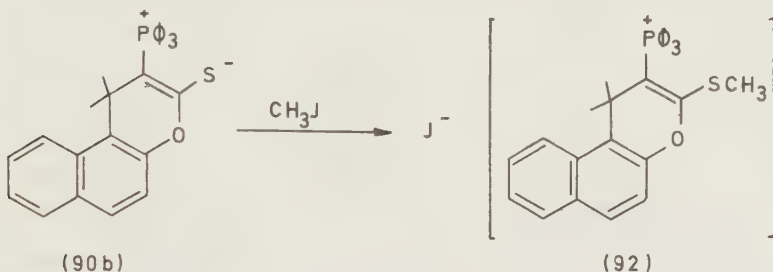


Das Wittig-Produkt wird in sehr guten Ausbeuten erhalten. Es liefert seiner Zusammensetzung nach die erwarteten verbrennungsanalytischen Werte und wird weiter durch folgende molekülspektroskopische Daten charakterisiert:

Im Massenspektrum sieht man bei  $m/e = 331$  das Signal des Moleküls. Die Nitrogruppe ist an den Fragmenten  $M^+ -17$ ,  $M^+ -30$  und  $M^+ -46$  eindeutig zu erkennen. Das IR-Spektrum zeigt als starke Banden bei  $1700\text{ cm}^{-1}$  die konjugierte Lactoncarbonylgruppe und bei  $1350$  und  $1515\text{ cm}^{-1}$  die Schwingungen der Nitrogruppe. Bei  $\tau = 5.93$  erscheinen im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum die Protonen im Lactonring als Singulett. Das olefinische Wasserstoffatom bildet zusammen mit den aromatischen Protonen ein Multiplett zwischen  $\tau = 1.68$  und  $2.80$ .

Die Integration liefert ein Verhältnis von 21.3 : 36, was mit der Protonenverteilung von 11 : 2 sehr gut übereinstimmt.

Die Verbindung (90b) geht, wie die meisten Ylide mit  $\beta$ -Thiocarbonylgruppen keine Wittig-Reaktion mehr ein. Die Umsetzung mit Methyljodid führt erwartungsgemäß zum S-alkylierten Produkt.



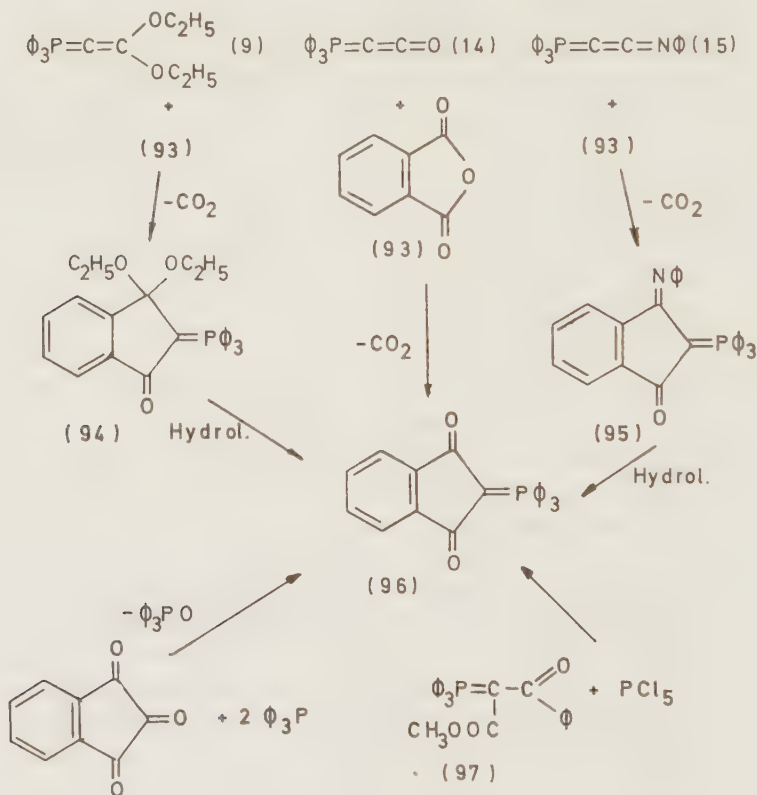
Für (92) tritt im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum zusätzlich zum Dublett bei 6.65 $\tau$  der Ausgangsverbindung das Methylsignal bei  $\tau = 7.69$  auf. Das Integrationsverhältnis zeigt die passenden Werte.

Allgemein läßt sich diese Darstellungsmethode für Heterocyklen, Addition einer geeigneten H-aciden Verbindung an das kumulierte Ylid und anschließende intramolekulare Reaktion mit der Ylidfunktion, durch Anwendung der verschiedensten Ausgangskomponenten auf eine breite Basis stellen <sup>61)</sup>.

#### 2.2.5. Umsetzung mit aromatischen Dicarbonsäureanhydriden

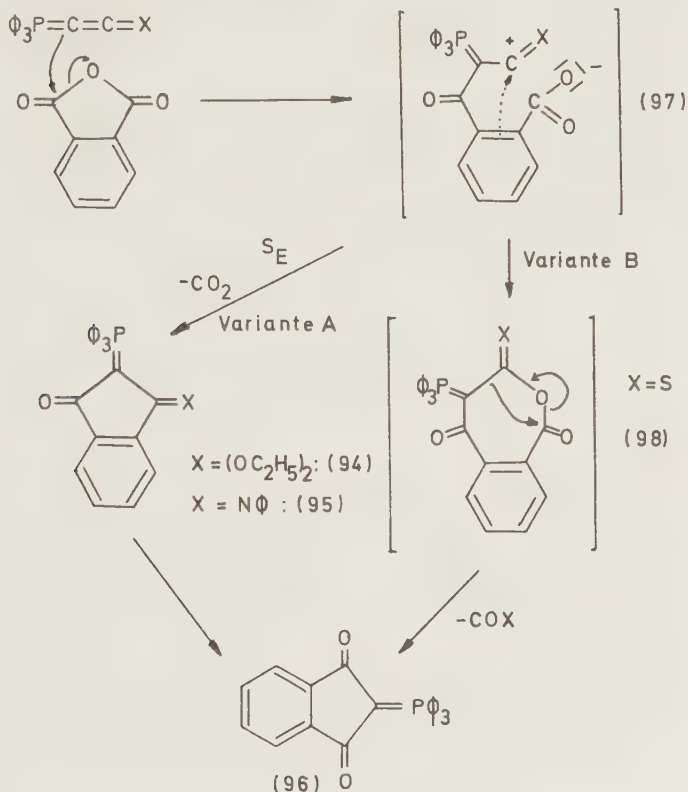
Setzt man Ketenyliden-triphenylphosphoran (14) mit Phthalsäureanhydrid (93) im Molverhältnis 1 : 1 um, bildet sich unter Gasentwicklung eine tiefrote Lö-

sung, aus der dann ein kristalliner Niederschlag ausfällt. Die nach dem Umkristallisieren aus Benzol/Essigester erhaltene farblose Verbindung wurde als (96) identifiziert, ein Ylid, das bereits auf verschiedenen anderen Wegen dargestellt wurde <sup>15) 16) 62) 63)</sup>.



Dabei ist zu bemerken, daß die Angaben, die G. Märkl über die Verbindung macht, die er aus  $\alpha$ -Benzoyl-carbomethoxymethylen-triphenylphosphoran (97) und Phosphor-pentachlorid erhält <sup>63)</sup>, nicht mit den Angaben der übrigen Autoren und den eigenen Beobachtungen über Farbe und Schmelzpunkt übereinstimmen.

Für den Ablauf der Reaktion von kumulierten Yliden mit aromatischen Dicarbonsäureanhydriden lassen sich zwei Mechanismen diskutieren:



Erster Schritt ist immer der nucleophile Angriff der Ylidfunktion auf eine Carbonylgruppe des Anhydrids unter Ringöffnung.

In Variante A wird aus dem Primärprodukt (97) Kohlendioxid abgespalten, wobei sich (94) bzw. (95) bilden. Darin sind die  $\text{C}=\text{X}$ -Gruppen der Ausgangsylide erhalten, die durch Verseifung beim Aufarbeiten an der Luft in Carbonylfunktionen umgewandelt werden.

Den Beweis für diesen Mechanismus liefert die Verbindung (95). Sie konnte isoliert werden und nach spektroskopischer Identifikation in einem gesondertem Hydrolyseschritt zu (96) umgesetzt werden.

In Variante B wird aus dem primären Additionsprodukt (97) der Ring zu (98) geschlossen. Durch Eliminierung von COX wird (96) gebildet.

Für diesen Mechanismus spricht, daß die Umsetzung von Thioketenyliden-triphenylphosphoran mit Phthalsäureanhydrid ohne isolierbare Zwischenstufe direkt das Ylid (96) liefert. Eine Hydrolyse kann ausgeschlossen werden, da unter absoluten Bedingungen und Schutzgas gearbeitet wurde.

Nach welchem der beiden möglichen Mechanismen ein kumuliertes Ylid mit dem Anhydrid reagiert, wird sicher mit durch die Stabilität der eliminierten Gruppe bestimmt.

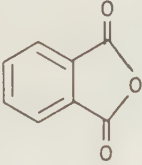
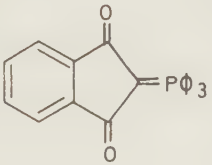
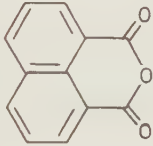
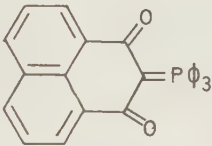
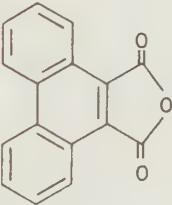
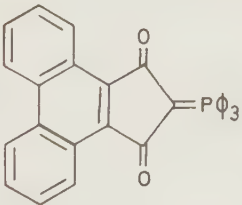
Die Umsetzung von N-Phenyliminoketenyliden-triphenylphosphoran (15) mit Phthalsäureanhydrid nach Variante B würde bedeuten, daß Phenylisocyanat gebildet wird. Für diesen Fall ist Mechanismus A energetisch günstiger, da Kohlendioxid eine bessere Abgangsgruppe darstellt.

Im Falle des Thioketenyliden-triphenylphosphorans (16) wird nach Mechanismus B Kohlenoxysulfid gebildet. Dieses Molekül ist eine sehr gute Abgangsgruppe und läßt den Mechanismus als durchaus möglich erscheinen.

Insgesamt wurden durch Umsetzung von Ketenyliden-triphenylphosphoran mit aromatischen Dicarbonsäureanhydriden die in Tabelle 7 aufgeführten Verbindungen dargestellt.

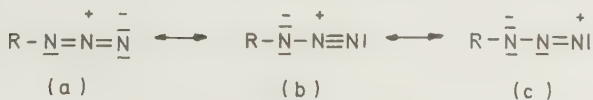
Die spektroskopischen Daten der Ylide (96), (99) und (100) stimmen mit den von G. Schmid <sup>16)</sup> gefundenen Werten überein.

Tabelle 7

| Säureanhydrid                                                                     | Ylid                                                                              | Fp / Lit. Fp <sup>16)</sup> |
|-----------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------|
|  |  | 242° / 242°                 |
|  |  | 192° / 193-194°             |
|  |  | 280° / 280-282°             |

#### 2.2.6. Umsetzung mit p-Toluolsulfonylazid

Wie aus der mesomeren Grenzform (c) von Aziden hervor-  
geht, können diese Verbindungen als 1,3-Dipole reagie-  
ren.



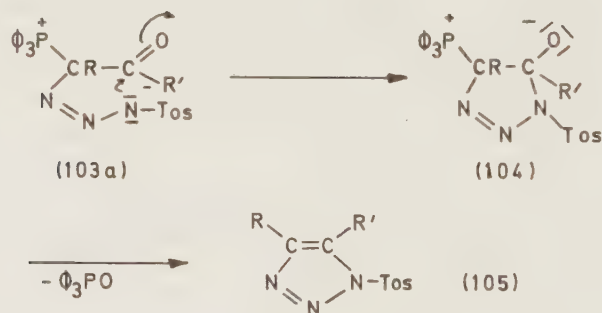
Die Umsetzung von 1,3-Dipolen mit Phosphoranen und analogen phosphororganischen Verbindungen sind eingehend studiert und beschrieben <sup>64) 65a - d) 14)</sup>.

An dieser Stelle sei jedoch nur auf die Harvey'schen Arbeiten eingegangen <sup>66)</sup>.

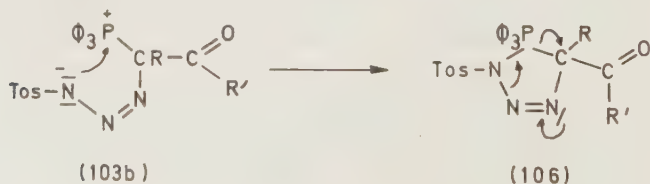
Tosylazid (102) wird mit  $\beta$ -carbonylstabilisierten Phosphoranen (101) umgesetzt, wobei die Art der Carbo-nylfunktion für den weiteren Reaktionsverlauf ausschlaggebend ist.



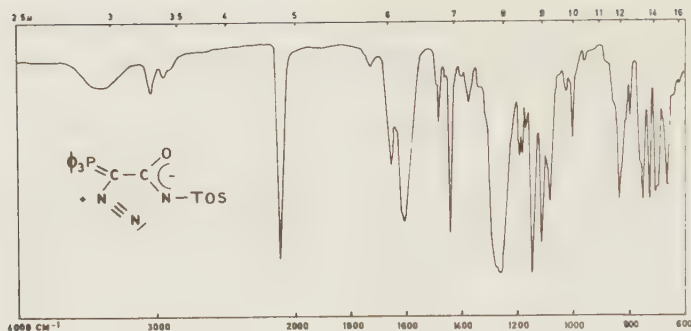
Reaktionsweg I:  $R' = \text{arom. bzw. aliph. Gruppe}$



Reaktionsweg II:  $R' = -OR \text{ bzw. } -NHR$







IR-Spektrum von (111)

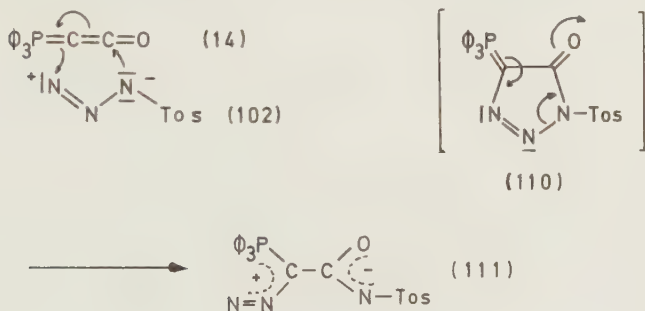
Das auffälligste Merkmal dieses Spektrums ist die scharfe Bande bei  $2150\text{ cm}^{-1}$ . Daneben beobachtet man eine aufgespaltene Carbonylabsorption mit spitzen Peaks bei  $1655$  und  $1605\text{ cm}^{-1}$ . Weitere starke Banden liefert die Sulfonylgruppe bei  $1280$  und  $1145\text{ cm}^{-1}$ .

Das Protonenresonanzspektrum zeigt ein Singulett bei  $\tau = 7.55$  für die Protonen der Methylgruppe. Das Integrationsverhältnis zwischen den aromatischen Protonen und dieser Methylgruppe erreicht ziemlich genau den Wert  $19 : 3$ . Daraus läßt sich entnehmen, daß eine Umsetzung im Molverhältnis  $1 : 1$  zwischen Ketenylid und Azid erfolgt sein muß. Diese Annahme unterstützen die Ergebnisse der Elementaranalyse.

Beim Erhitzen zersetzt sich die Substanz zwischen  $144$  und  $147^\circ\text{C}$  unter heftiger Gasentwicklung. Damit ist auch erklärt, daß im Massenspektrum nur Signale für Triphenylphosphinoxid und Triphenylphosphin als Hauptfragmente beobachtet werden.

Einen Hinweis auf die Struktur dieser Substanz gibt in erster Linie die Lage der scharfen Bande bei  $2150\text{ cm}^{-1}$  im Infrarotspektrum. In diesem Bereich absorbieren aliphatische Diazoverbindungen <sup>67)</sup>.

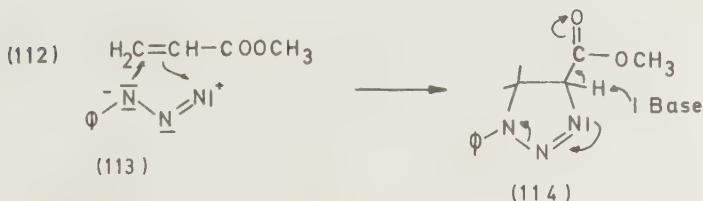
Obige Beobachtungen lassen folgende Möglichkeit für den Reaktionsmechanismus und die Struktur des gebildeten Endproduktes zu:



Ketenyliden-triphenylphosphoran (14) reagiert mit Tosylazid (102) primär in einer 1.3-dipolaren Cycloaddition zum Triazol (110), das anschließend, wie im Formelschema gezeigt, unter Ringöffnung den Dipol (111) bildet.

Die Formulierung dieses Reaktionsablaufes stützt sich auf Beobachtungen von Huisgen und Regitz.

R. Huisgen <sup>68)</sup> setzte Acrylsäuremethylester (112) mit Phenylazid (113) zum Triazol (114) um, das beim Behandeln mit Triäthylamin über die polare Zwischenstufe (115) in den 3-Anilino-2-diazo-propionsäuremethylester (116) übergeht. Diese Ring-Ketten-Tautomerie wird wie folgt formuliert:



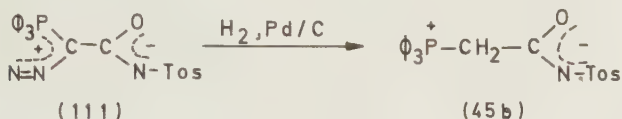


Natrium-malonester (117) und Tosylazid (102) bilden ein cyclisches Addukt (118), das unter Ringöffnung und Abspaltung von Äthanol das Salz (119) bildet.



Einen chemischen Strukturbeweis für (111) liefert die Reduktion. In Methanol/Methylenchlorid 1 : 1 gelöst und mit Pd-Katalysator versetzt, wird (111) über Nacht

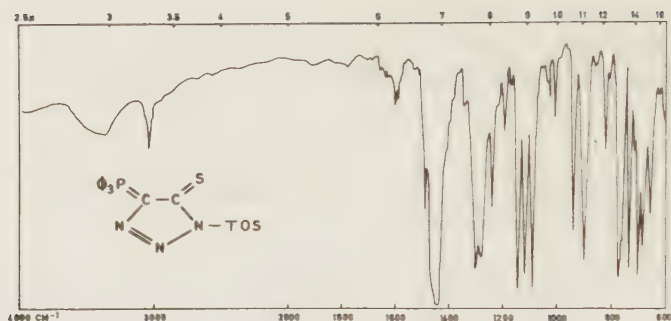
in einer Wasserstoffatmosphäre gerührt. Man isoliert aus dem Reaktionsgemisch eine farblose kristalline Substanz, die als Phosphoran (45b) identifiziert wurde.



Das Diazophosphoran ist sonst erstaunlich reaktionsträge. Mineralsäuren führen nicht zur Abspaltung von Stickstoff und mit Triphenylphosphin bildet sich nicht, wie mit anderen Diazoverbindungen, ein Phosphazin. Verantwortlich ist dafür möglicherweise der Phosphor, der in seiner Eigenschaft als d-Acceptor die Diazogruppe mindestens ebenso stark desaktiviert wie der Aromat im Diazocyclopentadien <sup>70)</sup>.

Insgesamt muß für das Molekül (111) der Gewinn an Stabilisierungsenergie durch Ausbildung eines Dipols größer sein, als durch ein Vorliegen in der Ringform, der man im gewissen Maße sogar aromatischen Charakter zuschreiben könnte.

Auch Thioketenyliden-triphenylphosphoran reagiert, wenn auch langsamer als das Ketenylid, in guten Ausbeuten mit Tosylazid. Man isoliert eine farblose kristalline Substanz, die bei 202°C unter Gasentwicklung schmilzt und folgendes IR-Spektrum zeigt: Auffallend an diesem Spektrum ist die starke Bande bei 1445 cm<sup>-1</sup>. In der Literatur <sup>71)</sup> wird sie als charakteristisch für Thioamidgruppen angesehen, da sich in der Lage der Schwingungsabsorption der starke Doppelbindungscharakter der CN-Bindung ausdrückt.



IR-Spektrum von (120)

Die Elementaranalyse und die Integration der Protonenresonanz zeigen, daß es sich um ein 1 : 1 Umsetzungsprodukt aus Ylid und Azid handelt, dem man die Triazolstruktur (120) zuschreiben muß.



## 2.2.7. Umsetzungen mit Isocyanaten und Isothiocyanaten

Umsetzungen mit Isocyanaten und Isothiocyanaten wurden bisher von R. Saalfrank <sup>15)</sup> an Diäthoxyvinylidendiphenylphosphoran durchgeführt, wobei ausschließlich 1 : 2 Addukte mit Sechsringstrukturen isoliert wurden. Birum und Matthews <sup>4)</sup> identifizierten die Reaktions-

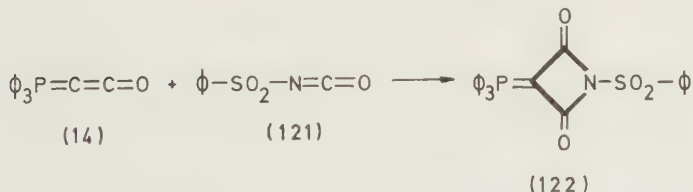
produkte aus Ketenyliden-triphenylphosphoran und Isocyanaten bzw. Isothiocyanaten ebenfalls als Barbitursäurederivate.

Im Gegensatz dazu bewies G. Schmid in seiner Dissertation <sup>16)</sup>, daß Ketenimin-triphenylphosphorane unter denselben Bedingungen Vierringaddukte bilden. Über Reaktionen mit Thioketenyliden-triphenylphosphoran ist bisher nichts bekannt geworden.

An dieser Stelle sei über die eigenen Ergebnisse berichtet, die im folgenden Kapitel mit den oben zitierten Resultaten verglichen werden, um das unterschiedliche Reaktionsverhalten der kumulierten Ylide Isocyanaten und Isothiocyanaten gegenüber zu deuten.

Die eigenen Umsetzungen von Ketenyliden-triphenylphosphoran mit dieser Substanzklasse stimmen in ihren Ergebnissen mit denen von Birum und Matthews weitgehend überein. Es wurde nur ein Beispiel für abweichendes Reaktionsverhalten beobachtet.

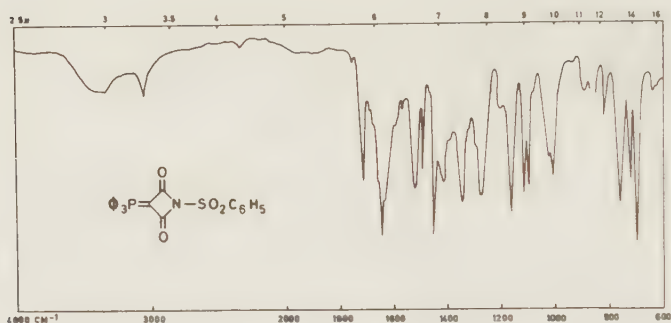
Benzolsulfonylisocyanat (121) reagiert mit dem Ketenylid (14) auch in großem Überschuß offensichtlich nur zu einem 1 : 1 Addukt (122).



Die Struktur des Malonimid-derivates (122) wird durch folgende Faktoren gestützt:

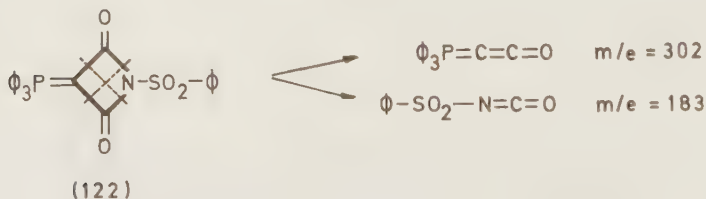
Im IR-Spektrum beobachtet man bei 1720 und 1645 cm<sup>-1</sup> die Carbonylabsorptionen, die gegenüber den normaler-

weise gebildeten Sechsringverbindungen um ca  $20\text{ cm}^{-1}$  in den kurzwelligen Bereich verschoben sind. Dies ist auf Spannungseffekte im Vierring zurückzuführen.



IR-Spektrum von (122)

Im Massenspektrum wird kein MolekÜlion beobachtet, sondern es treten als Hauptbruchstücke  $m/e = 302$  und 183 für die beiden Ausgangsverbindungen auf. Erklärbar ist dies durch den kreuzweisen Zerfall des Ylids (122).

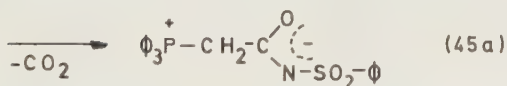
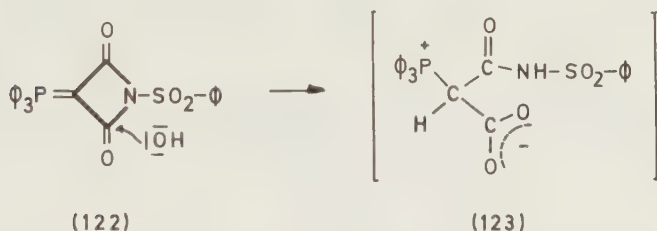


Um dennoch einen annähernden Wert für das Molekulargewicht zu bekommen, wurde eine osmometrische Bestimmung in Chloroform durchgeführt, die mit 481 dem berechneten Wert 485 recht nahe kommt.

Einen entscheidenden Strukturbeweis liefert die  $^{13}\text{C}$ -Kernresonanz. Der Strukturvorschlag (122) bedingt

äquivalente Carbonylkohlenstoffatome. Durch das Auftauchen von nur einem Signal im Spektrum wird dies bestätigt. Man findet die Resonanz bei  $-165.94$  ppm (TMS als innerer Standard), ein für Säurederivate dieser Art charakteristischer Bereich <sup>72)</sup>.

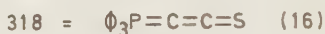
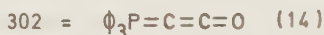
Während die in der Literatur beschriebenen 1 : 2 Ad-  
dukte als Pyrimidinderivate sehr stabil sind, zeigt  
sich das Ylid (122) als sehr hydrolyseempfindlich.  
In verdünnter methanolischer Kalilauge gelöst, setzt  
es sich zu einem Phosphoran um, das mit Verbindung  
(45a) identisch ist. Dabei kann man folgenden Reakti-  
onsablauf annehmen:



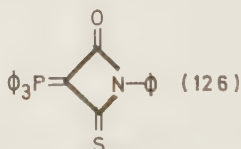
Das Malonimid-phosphoran (122) wird an einer Carbonyl-  
gruppe nucleophil unter Ringöffnung angegriffen, wo-  
bei die Stufe (123) nicht gefaßt werden kann. Sie geht  
durch Abspaltung von Kohlendioxid in das stabile Pro-  
dukt (45a) über.

Die oben erläuterte Reaktion des Phosphorans (122)  
ist charakteristisch für alle Malonimide und wurde  
in der Literatur als chemischer Strukturbeweis für  
diese Substanzklasse herangezogen <sup>73)</sup>.

Thioketenyliden-triphenylphosphoran konnte nur mit den reaktiveren aromatischen Isocyanaten und Isothiocyanaten zur Reaktion gebracht werden. Phenyl- und Benzolsulfonylisocyanat liefern in glatter Umsetzung kristalline Verbindungen, deren elementaranalytische Werte für 1 : 1 Additionsprodukte sprechen. Zur Ermittlung ihrer Struktur wurden spektroskopische Methoden herangezogen. Die erhaltenen Daten sollen hier am Beispiel des Reaktionsproduktes aus Thioketenylid und Phenylisocyanat diskutiert werden. Das Massenspektrum zeigt kein Signal für das Molekulation, sondern man beobachtet starke Peaks für:

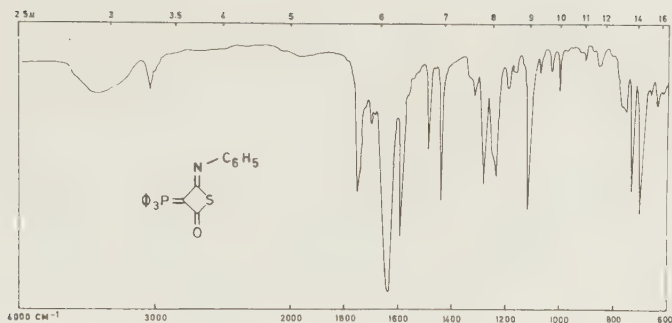


Dies wäre das erwartete Zerfallsbild für eine Vier-ringverbindung der Struktur (126).



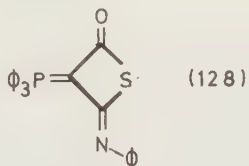
Nicht erklärbar ist aus (126) das Auftauchen eines Signals bei  $m/e = 377$  (Iminoketenylid) und  $m/e = 60$  für Kohlenoxysulfid.

Im IR-Spektrum der untersuchten Verbindung kann man die Bande bei  $1745 \text{ cm}^{-1}$  einer Carbonylschwingung zuordnen, während die Absorption bei  $1635 \text{ cm}^{-1}$  auf eine CN-Doppelbindung im Molekül schließen läßt.

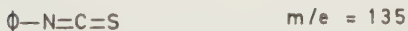


IR-Spektrum von (128)

Aus diesen Daten ergibt sich für das Molekül der Strukturvorschlag (128).



Er erklärt auch die massenspektroskopisch erhaltenen Bruchstücke:

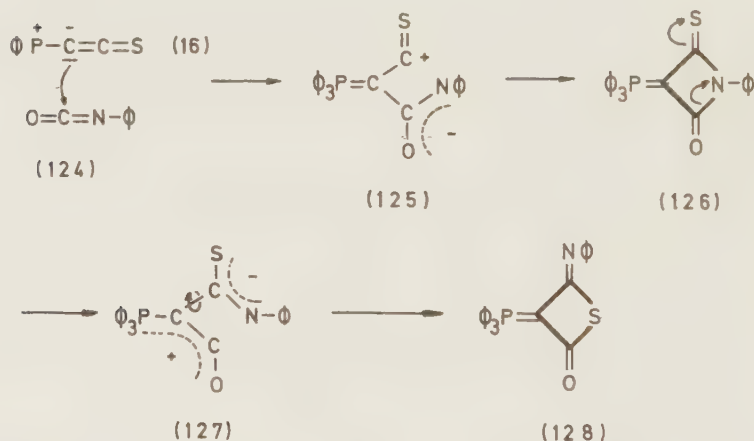


Die Herkunft des Signals  $m/e = 318$  für Thioketenyliden-triphenylphosphoran läßt sich aus (128) nicht ableiten.

Ein Isomerengemisch aus (126) und (128) kann nach dünn-schichtchromatographischer Kontrolle ausgeschlossen werden.

Die Entscheidung für die Struktur (128) ermöglichte die  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektroskopie. Es werden unter anderem zwei Signale mit Dublettstruktur beobachtet, von denen eines bei  $-173.56 \text{ ppm}$  ( $J = 6.86 \text{ Hz}$ ) einem Carbonsylkohlenstoffatom zuzuordnen ist, während das zweite Signal bei  $-151.26 \text{ ppm}$  ( $J = 7.63 \text{ Hz}$ ) einem Azomethin-Kohlenstoffatom entspricht. Die Werte beziehen sich auf TMS als inneren Standard.

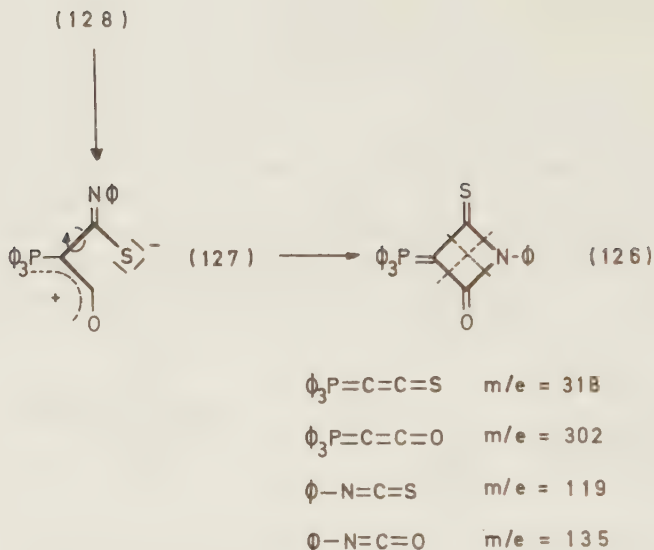
Die Entstehung des Vierrings (128) läßt sich durch folgenden Reaktionsmechanismus erklären:



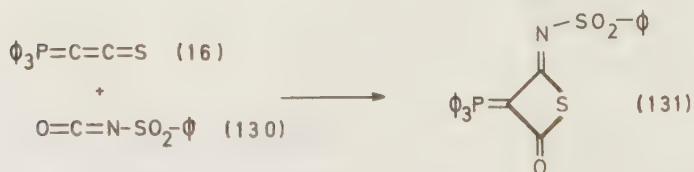
Thioketenyliden-triphenylphosphoran (16) und Phenylisocyanat (124) reagieren über die polare Zwischenstufe (125) zu (126). Dieses Azetidin-1-on-2-thionylid öffnet die CN-Bindung der Säureamidgruppierung unter Ausbildung des Dipols (127). Durch eine Drehung um die CC-Bindung und anschließenden erneuten Ringschluß entsteht das Vierring-Phosphoran (128), das den Schwefel im Ring trägt.

Das Isomere (126) scheint auf Grund seiner exozykli-



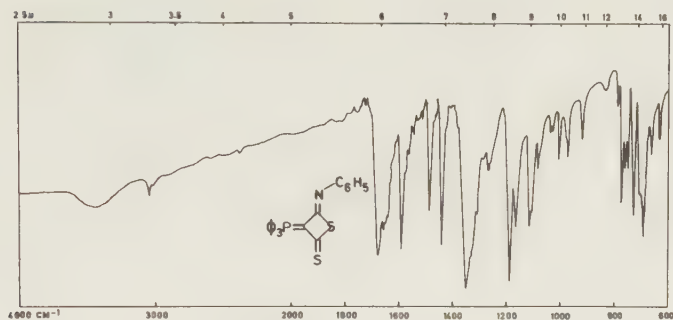


Analoge Überlegungen gelten auch für das Umsetzungsprodukt aus Thioketenyliden-triphenylphosphoran (16) und Benzolsulfonylisocyanat (130), dem die Struktur (131) zukommt.



Die Addukte aus Thioketenylid und Phenyl- bzw. Naphthylisothiocyant erweisen sich nach den elementaranalytischen Daten als 1 : 1 Reaktionsprodukte. Zur Aufklärung der Atomanordnung in den gebildeten

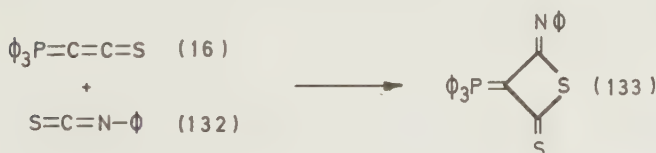
Vierringen werden die IR- und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektroskopie herangezogen.



IR-Spektrum von (133)

Die aufgespaltene Bande bei  $1650\text{ cm}^{-1}$  rührt von der Schwingung einer CN-Doppelbindung her. Die anderen starken Absorptionen bei  $1350$  und  $1180\text{ cm}^{-1}$  können auf die Schwingungen einer Thioamid- bzw. Thiocarbonylgruppierung zurückgeführt werden.

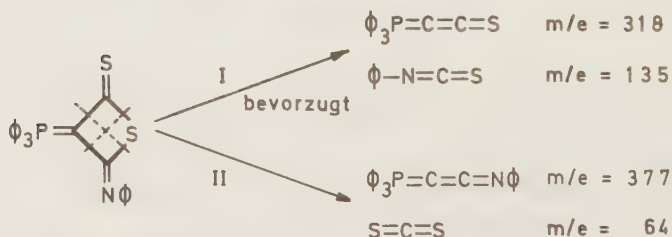
Diese Interpretation des IR-Spektrums fordert, daß das Ylid (16) und Phenylisothiocyanat ein Reaktionsprodukt der Struktur (133) liefern.



Diese wird durch das  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum bestätigt, indem vierer zwei charakteristische Signale mit Dublettstruktur auftreten. Bei  $202.55\text{ ppm}$  ( $J = 7.63\text{ Hz}$ ) liegt das Signal für ein Thiocarbonyl-Kohlenstoffatom, während ein zweites Dublett bei  $150.87\text{ ppm}$  ( $J = 9.91\text{ Hz}$ ) von einem Iminokohlenstoffatom herrührt.

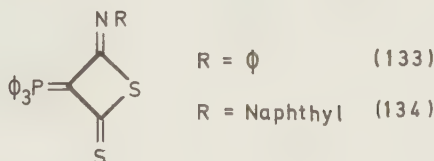
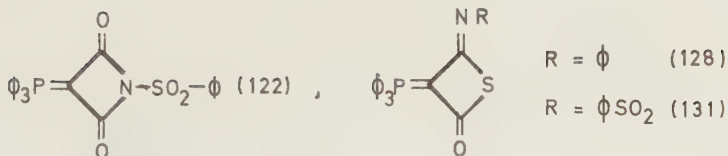
Die Frage, ob Verbindung (135) über einen Reaktionsmechanismus analog der Umsetzung Thioketenylid und Phenylisocyanat, oder durch direkte Addition gebildet wird, läßt sich an diesem Beispiel nicht entscheiden; es ist auf jeden Fall bekannt, daß Isothiocyanate bei Cykloadditionen bevorzugt unter Aufrichtung der CS-Doppelbindung reagieren <sup>75)</sup>.

Im Massenspektrum wird für (133) kein Molekülion beobachtet, sondern der Vierring zerfällt nach dem unten angegebenen Schema.



In Umkehrung des Zerfallsweges II ist (133) aus N-Phenyliminoketenyliden-triphenylphosphoran und Schwefelkohlenstoff darstellbar <sup>74)</sup>.

Insgesamt wurden aus den kumulierten Yliden (14) und (16) durch Umsetzung mit Isocyanaten und Isothiocyanaten die folgenden Verbindungen dargestellt:



#### 2.2.8. Allgemeiner Überblick über die Reaktionen von kumulierten Yliden mit Isocyanaten und Isothiocyanaten

Die Ergebnisse der im vorangegangenen Abschnitt behandelten Umsetzungen von Ketenyliden- und Thioketenyliden-triphenylphosphoran mit Isocyanaten und Isothiocyanaten erlauben nun einen geschlossenen Überblick über das Reaktionsverhalten heterokumulierter Triphenylphosphorane gegenüber dieser Substanzklasse.

In Tabelle 8 werden die bekannten Resultate dieser Cykloadditionen zusammengefaßt:

Man sieht, daß die kumulierten Ylide (9) und (14) mit Isocyanaten und Isothiocyanaten - ausgenommen die Umsetzung (14) mit Benzolsulfonyl-isocyanat - im Sinne einer 1 : 2 Addition reagieren. Dagegen bilden (15) und (16) 1 : 1 Addukte der Reaktanden, 1 : 2 Addukte konnten nur indirekt nachgewiesen, in keinem Fall aber isoliert werden.

Tabelle 8

| kumuliertes Ylid                                                                         | Addukt                                                                                                                                                                        |
|------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| $\Phi_3P=C=C \begin{matrix} \diagup OC_2H_5 \\ \diagdown OC_2H_5 \end{matrix} \quad (9)$ | $\begin{matrix} + RNCO \\ + RNCS \end{matrix} \begin{matrix} \diagup \\ \diagdown \end{matrix} \rightarrow 1:2 \quad 14)$                                                     |
| $\Phi_3P=C=C=O \quad (14)$                                                               | $\begin{matrix} + RNCO \\ + RNCS \\ + \Phi SO_2NCO \end{matrix} \begin{matrix} \diagup \\ \diagdown \end{matrix} \rightarrow \begin{matrix} 1:2 \\ 1:1 \end{matrix} \quad 4)$ |
| $\Phi_3P=C=C=NR' \quad (15)$                                                             | $\begin{matrix} + RNCO \\ + RNCS \end{matrix} \begin{matrix} \diagup \\ \diagdown \end{matrix} \rightarrow 1:1 (1:2)^* \quad 16)$                                             |
| $\Phi_3P=C=C=S \quad (16)$                                                               | $\begin{matrix} + ArNCO \\ + ArNCS \end{matrix} \begin{matrix} \diagup \\ \diagdown \end{matrix} \rightarrow 1:1 (1:2)^*$                                                     |

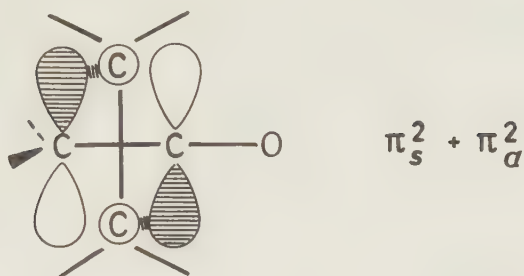
\* Die 1 : 2 Addukte wurden massenspektroskopisch in sehr geringen Mengen nachgewiesen.

Eine zusammenhängende Diskussion der Ergebnisse über den Reaktionsmechanismus, auf die in 2.2.7. verzichtet wurde, sei hier gebracht.

Als Möglichkeiten für den Reaktionsablauf kommen entweder Synchronprozesse in Frage, oder ein Mechanismus über polare Zwischenstufen.

Für die 1 : 1 Cycloaddition von Ketenen an Olefine wird ein Synchronmechanismus im Sinne der Regeln von Woodward und Hoffmann postuliert <sup>76)</sup>, wobei die Reaktionspartner aus einer supra-antara-facialen Posi-

tion heraus reagieren.

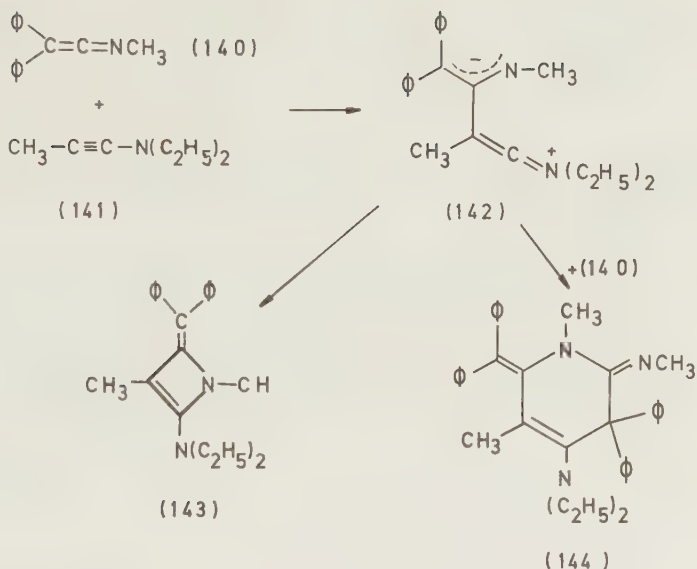


Der oben skizzierte Übergangszustand wird von den Autoren als bevorzugt angesehen, da eine sekundäre Wechselwirkung zum energetisch niedrig liegenden  $\pi^*_{CO}$  des Ketens ausgebildet wird. Eine andere Formulierung der Beteiligung des  $\pi^*_{CO}$  an der Cycloaddition postuliert einen 6-Elektronenprozess als  $(\pi_s^2 + \pi_s^2 + \pi_s^2)$ -Übergangszustand.

Für die Umsetzung Keten und unpolares oder wenig polarisiertes Olefin ermöglicht die Annahme eines Synchronprozesses nach den Woodward-Hoffmann-Regeln überzeugende Aussagen. In vielen Fällen jedoch scheint die Keten-Olefin-Reaktion komplizierter zu verlaufen. R. Huisgen und F. Otto <sup>77)</sup> führten eine kinetische Analyse am System Dimethylketen - N-Isobutenyl-pyrrolidin durch, von dem R.H. Hasek et al. <sup>78)</sup> berichten, daß ein 1 : 1 Addukt (137) und ein 1 : 2 Addukt (139) als Reaktionsprodukte isolierbar sind.

Das Cyclobutanon (137) wird in Cyclohexan zu etwa 92% über eine Synchronreaktion gebildet, in Acetonitril als polarem Solvens nur zu etwa 50%. Die Bildung von (139) ist nur über den Dipol (138) zu erklären, da das Cyclobutanon (137) gegen den Angriff eines zweiten Moleküls Dimethylketen resistent ist.





Auch dieser Dipol zeigt als konkurrierende Reaktionen die 1.4-Cyklisierung zum Vierring (143) und die 1.4-dipolare Cycloaddition eines weiteren Moleküls Ketenimin zum Produkt (144).

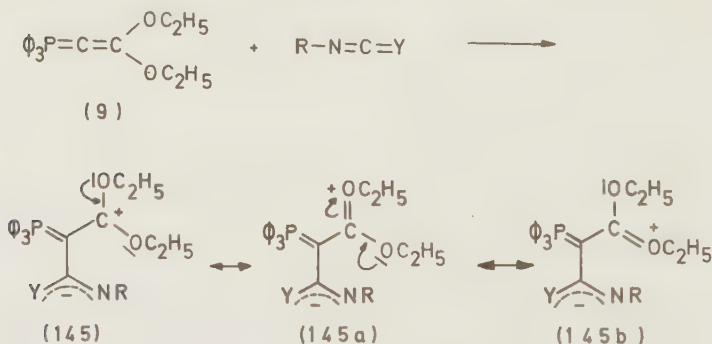
Betrachtet man die heterokumulierten Triphenylphosphorane zusammen als eine Stoffklasse, so zeigt sich bei Cycloadditionsreaktionen mit Isocyanaten und Isothiocyanaten, daß sowohl 1 : 1 als auch 1 : 2 Addukte gebildet werden. Man wird auch hier annehmen dürfen, daß die Reaktion über polare Zwischenstufen abläuft. Dabei ist die Lebensdauer der gebildeten Dipole entscheidend für die Zusammensetzung des Endproduktes.

Einleitender Schritt der gesamten Reaktion ist der nucleophile Angriff des Ylids auf das Kohlenstoffatom des Heterokumulens.



Für die wechselnden Substituenten X sollen nun die den Dipol stabilisierenden oder destabilisierenden Faktoren diskutiert werden, die das jeweilige Reaktionsendprodukt bestimmen.

Beim Diäthoxyvinyliden-triphenylphosphoran (9) wurden nur Reaktionen beobachtet, die zu 1 : 2 Addukten führen. Das jeweils eingesetzte Heterokumulen erfüllt hier wieder die Doppelrolle <sup>83)</sup> des elektrophilen Reaktionspartners zum Aufbau des Dipols und als dipolarophiles Reagens für die anschließende 1.4-Cykloaddition.

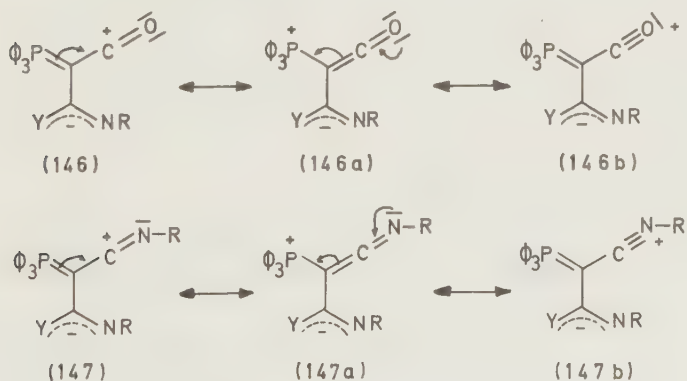


Das entscheidende Moment für die Stabilisierung des Dipols (145) ist hier die Fähigkeit der Äthoxygruppen als Elektronendonoren zu wirken. Durch die Verteilung der positiven Ladung wird, wie in den mesomeren Formen (145a) und (145b) angedeutet, der Elektronenmangel am Kohlenstoff zumindest soweit kompensiert, daß die Lebensdauer von (145) ausreicht, um von einem zweiten Molekül des eingesetzten Heterokumulens angegriffen zu werden.

Andere mögliche mesomere Grenzformen in die Betrachtungen einzubeziehen erscheint nicht sinnvoll, da sie für die anderen polaren Zwischenstufen mit unterschiedlichem Reaktionsverhalten in der gleichen Weise formulierbar sind.

In der Reaktivität von Ketenyliden-triphenylphosphoran (14) und N-Phenyliminoketenyliden-triphenylphosphoran (15) gegenüber Isocyanaten und Isothiocyanaten tritt nun ein Unterschied auf. Während (14) mit einer Ausnahme 1 : 2 Addukte bildet, finden sich bei (15) und auch bei N-alkylsubstituierten Ketenimino-phosphoranen nur in Spuren diese Addukte. Dafür werden Cyklisierungsprodukte mit Vierringstruktur isoliert.

Es sind hier folgende polare Zwischenstufen zu formulieren:



Aus der Betrachtung der Elektronegativität der Heteroatome Sauerstoff und Stickstoff und der Valence-Bond-Formen sollte man erwarten, daß Stickstoff der bessere Elektronendonator ist und damit der Dipol (147) die größere Lebensdauer hat. Dieser Schluß steht im Wider-

spruch zu den experimentellen Ergebnissen.

Geht man von molekularorbital-theoretischen Berechnungen aus, ergeben sich andere Aspekte:

Berücksichtigt man in den Dipolen (146b) und (147b) allein den Carbeniumion-Anteil und ersetzt die Substituenten durch Wasserstoffatome, reduziert sich das Problem auf die kleinen Moleküle  $\text{HCO}^+$  und  $\text{HCNH}^+$ . Für diese beiden Systeme existieren Berechnungen, basierend auf einem STO-3G-Programm, die besagen, daß die N-protonierte Blausäure  $\text{HCNH}^+$  den größeren Energieinhalt besitzt als das protonierte Kohlenmonoxid  $\text{HCOH}^+$  <sup>84</sup>). Daraus folgt eine größere Stabilität für  $\text{HCO}^+$  durch Ladungsverteilung über die Kohlenstoff-Sauerstoff-Bindung.

Schreibt man die Dipole (146) und (147) in ihren jeweiligen mesomeren Grenzformen (146a) und (147a), ergeben sich Keten- bzw. Keteniminstrukturen, die theoretischen Berechnungen auf derselben Grundlage wie oben erwähnt, unterzogen wurden <sup>85</sup>). Die höhere Elektronendichte wurde am Stickstoffatom des Ketenimins gefunden. Auch dies spricht dafür, daß Sauerstoff der bessere Elektronendonator ist. Wie schon in 2.2.1. dargestellt, führt die Donorfunktion des Sauerstoffs bei Ketenen zu push-pull-Effekten.

Bei Ketenimininen ist dieser Rückbildungscharakter wesentlich schwächer ausgeprägt. Dies wird auf die größere Energiedifferenz zwischen HOMO und LUMO als bei Ketenen berechnet wurde, zurückgeführt.

Diese theoretischen Argumente stützen den experimentellen Befund, daß die polare Zwischenstufe (146) energieärmer ist und damit die größere Lebensdauer hat.

Daß aber zwischen den beiden Spezies (146) und (147) die Energiedifferenz nicht allzu groß sein kann, zeigt die Umsetzung Ketenyliden-triphenylphosphoran mit Benzolsulfonylisocyanat.

Die Einführung der elektronenziehenden Sulfonylgruppe verstärkt den negativen Teil des Dipols über den Stabilisierungsbeitrag der Carbonylgruppe hinaus. Dadurch cyclisiert die Zwischenstufe zum 1 : 1 Addukt.

Thioketenyliden-triphenylphosphoran (16) besitzt von allen heterokumulierten Yliden die geringste Reaktivität. Wie auch aus der Röntgenstrukturanalyse hervorgeht, wird dieses Ylid besser in seiner acetylenischen Grenzstruktur (16a) formuliert.



Aus dieser Grenzform erklärt sich die von allen kumulierten Yliden am schwächsten ausgeprägte Nucleophilie des  $\alpha$ -Kohlenstoffatoms. (16) reagiert nur noch mit aromatischen Isocyanaten und Isothiocyanaten.

Auch in diesem Fall soll der nach dem ersten Reaktionsschritt entstehende Dipol (148) diskutiert werden.



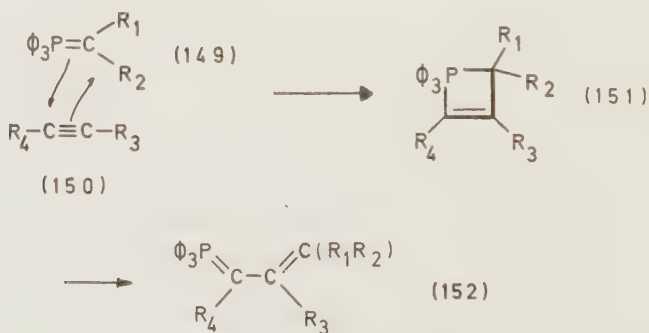
Kohlenstoff-Schwefel-Wechselwirkungen in der Thiocarbonylgruppe besitzen im Gegensatz zur Carbonylgruppe einen wesentlich geringeren Doppelbindungscharakter. Die  $\pi$ -Bindung der CO-Gruppe wird durch Überlappung von p-Orbitalen der gleichen Hauptquantenzahl gebildet. Die Überlappungsfläche und damit der  $\pi$ -Bindungsanteil sind wesentlich größer, als die Wechselwirkungsmöglichkeit zwischen den 2p-Orbitalen des Kohlenstoffs und den räumlich größeren 3p-Orbitalen des Schwefels.

Als Element der zweiten Achterperiode ist Schwefel zwar weniger elektronegativer als der homologe Sauerstoff, aber die Donorwirkung wird ebenfalls wegen der geringeren Überlappung der p-Orbitale behindert. Der Dipol (148) cyclisiert zum 1 : 1 Addukt.

Ein sekundärer Effekt ist die erneute Ringöffnung des Adduktes, das unter Drehung um eine C-C-Achse und erneutem Ringschluß das Endprodukt bildet. Die Reaktion wurde bereits im vorangegangenen Kapitel formuliert.

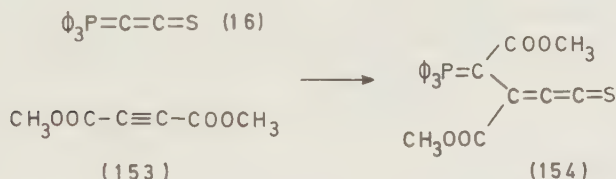
## 2.2.9. Umsetzung mit Acetylendicarbonsäure- dimethylester

Die Umsetzung von Triphenylphosphinalkylenen mit Acetylendicarbonestern ist eine allgemein anwendbare Reaktion, die unter aprotischen Bedingungen zu Produkten führt, bei denen der Acetylenanteil zwischen PC-Bindung eingeschoben ist. Untersucht wurde diese Umsetzung von J.B. Hendrickson et al. <sup>86) 87)</sup> und von H.J. Bestmann und O. Rothe <sup>88)</sup>, die auch als erste den Reaktionsmechanismus publizierten.

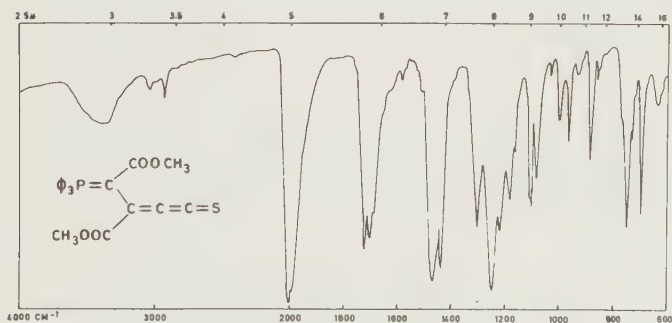


Die Acetylenverbindung (150) addiert sich an die polare PC-Bindung des Ylids (149) unter Bildung des Phosphacyklobutens (151). Aus (151), das nicht gefaßt wird, entsteht durch Ringöffnung das um die Acetyleneinheit verlängerte Phosphoran (152).

Diese Reaktion ist auf N-Phenyliminoketenyliden-triphenylphosphoran (15) und Thioketenyliden-triphenylphosphoran (16) übertragbar. Die Umsetzung von (16) mit Acetylendicarbonsäure-dimethylester (153) liefert in guten Ausbeuten ein ockerfarbenes Produkt, dem die Struktur (154) zugeschrieben werden kann.



Diese Struktur ergibt sich aus folgenden spektroskopischen Daten:



IR-Spektrum von (154)

Die Kumulenbande des Ausgangsyldids (16) erscheint hier von 1950 nach  $2000\text{ cm}^{-1}$  verschoben. Die Absorptionen bei  $1720$  und  $1690\text{ cm}^{-1}$  werden den Estercarbonylgruppen zugeordnet, wobei jene CO-Doppelbindung, die zur Ylidfunktion in Konjugation steht, im längerwelligen Bereich auftritt.

Die beiden Estermethylgruppen zeigen in der Protonenresonanz je ein Singulett bei 6.68 und 6.21 $\tau$ . Im Massenspektrum wird bei  $m/e = 460$  das Molekülion beobachtet.

(154) besitzt eine bemerkenswerte Stabilität; es ist z.B. aus absolutem Äthanol umkristallisierbar. Die für ein Alkylidenthioketen beträchtliche Reaktionsträgheit dürfte auf einen wesentlichen Anteil der mesomeren Grenzform (154a) zurückzuführen sein.



Mit demselben Argument begründet H.G. Viehe<sup>90)</sup> die Stabilität seines zur gleichen Zeit publizierten Alkylidenthioketens (155).



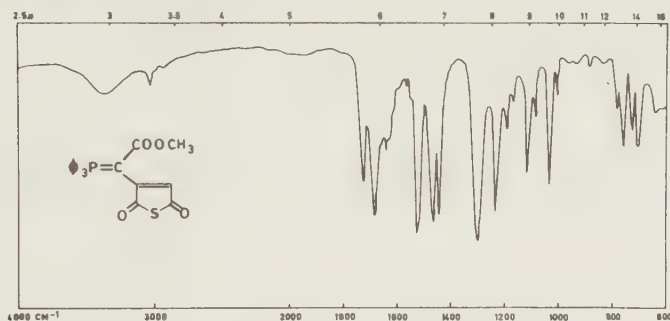
Zur chemischen Charakterisierung der Verbindung (154) wurde sie in THF gelöst und mit Spuren wässriger Säure versetzt. Die tiefgelbe Farbe der Lösung schlägt nach rot um und beim Verdünnen mit Wasser lassen sich

gelbe Kristalle isolieren. Die spektroskopischen Untersuchungen brachten folgende Ergebnisse:

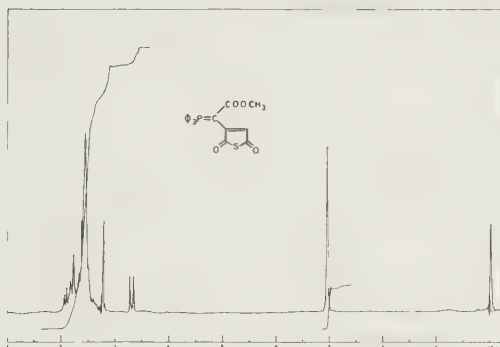
Das Massenspektrum liefert für diese Substanz ein Molekülion bei  $m/e = 446$ , 14 Masseneinheiten unter dem Molekulargewicht der Ausgangsverbindung.

Im IR-Spektrum fehlt die Kumulenbande; man beobachtet nur noch Carbonylabsorptionen bei  $1725$  und  $1670\text{ cm}^{-1}$ .

Eine Doppelbindung äußert sich in einer Spitze bei  $1640\text{ cm}^{-1}$ .

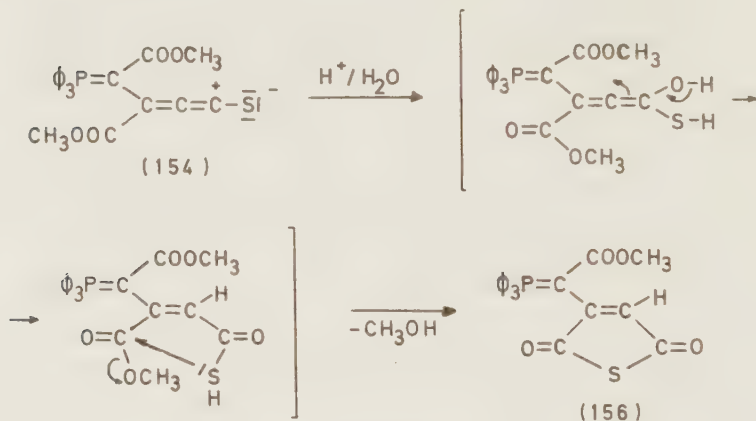


IR-Spektrum von (156)



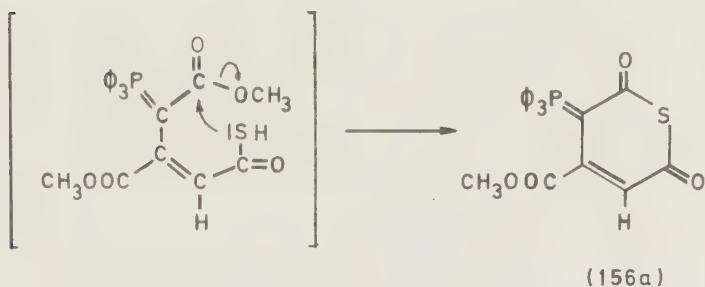
$^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von (156)

Von den beiden Estermethylgruppen im Protonenresonanzspektrum von (154) wird hier nur noch eine in Form eines Singulett bei 6.95 $\tau$  beobachtet. Zusätzlich findet man bei  $\tau = 3.32$  ein Dublett. Die Kopplungskonstante ( $J = 4$  Hz) deutet auf eine  $\gamma$ -Kopplung zum Phosphor hin. Das Integrationsverhältnis von aromatischen Protonen, die zentriert bei 2.43 erscheinen, zum Dublett und zum Singulett beträgt 15 : 1 : 3. Diese spektroskopischen Informationen sind mit der Struktur (156) vereinbar. Die Verbindung kann auf folgendem Wege entstanden sein:



Das Alkylidenthioketen (154) wird protoniert und addiert Wasser. Die entstandene Zwischenstufe cyclisiert anschließend unter Abspaltung von Methanol zum Thioanhydrid (156).

Als zweite Möglichkeit eines Ringschlusses ist, ausgehend von der oben geforderten Zwischenstufe, ein Angriff auf die zum Phosphor  $\beta$ -ständigen Carbonylgruppe denkbar.



Das Endprodukt dieser Reaktion wäre (156a), ein Thioanhydrid mit Sechsringstruktur. Auch diese Molekülstruktur ist mit den erhaltenen spektroskopischen Daten vereinbar, jedoch erscheint der Angriff des Nucleophils auf diese Estercarbonylgruppe weniger begünstigt, da sie durch Konjugation mit der Ylidfunktion weniger elektrophilen Charakter hat.

Daher wird Strukturformel (156) als die wahrscheinlichere angesehen.

3. EXPERIMENTELLER TEIL

3.1. Darstellung von Ketenyliden-triphenylphos-  
phoran und Thioketenyliden-triphenylphos-  
phoran

Carbomethoxymethylen-triphenylphosphoniumbromid 31)

In eine Lösung von 262 g (1 mol) Triphenylphosphin in ca 1500 ml Benzol läßt man unter Rühren 144 g (1 mol) Bromessigsäuremethylester, mit Benzol etwa im Verhältnis 1 : 1 verdünnt, eintropfen. Dabei steigt die Temperatur auf 30 - 40°C an. Man läßt den Ansatz insgesamt 12 Stunden rühren und saugt dann das Phosphoniumsalz ab. Man wäscht mit Benzol nach und trocknet im Vakuum.

Fp. 163°C

Ausbeute 345 g (83%)

Carbomethoxymethylen-triphenylphosphoran (29) 91)

210 g (0,5 mol) Carbomethoxymethylen-triphenylphosphoniumbromid werden in der erforderlichen Menge Wasser gelöst. Man filtriert die Lösung von etwaigen Rückständen ab und überschichtet die wässrige Phase mit 1500 ml Benzol. In das stark turbinierte Zweiphasensystem tropft man bis zur schwach alkalischen Reaktion verdünnte Natronlauge. Anschließend werden die Phasen getrennt und die benzolische Lösung des Phosphorans über Natriumsulfat getrocknet. Danach wird das Lösungsmittel eingeengt und das ausgefallene Phosphoran abfiltriert. Umkristallisiert wird aus Essigester unter Zusatz von Petroläther.

Fp. 163°C

Ausbeute 140 g (84%)

Methyl-triphenylphosphoniumsalz des Dithiocarboxy-  
methylen-triphenylphosphorans (35) <sup>24)</sup>

In eine benzolische Lösung, die 69 g (0,25 mol) Methylen-triphenylphosphoran, dargestellt nach der Natriumamid-Methode, enthält, wird unter Schutzgas eine stark verdünnte benzolische Lösung von 9,1 g (0,12 mol) trockenem Schwefelkohlenstoff zugetropft. Es fällt ein feinkristalliner, gelber Niederschlag aus. Schutzgas ist nun nicht mehr erforderlich. Der Niederschlag wird abgesaugt, je zweimal mit Benzol und Äther nachgewaschen und anschließend im Hochvakuum über Phosphorpentoxid getrocknet.

Fp. 200°C (Zers.)      Ausbeute 75 g (96%)

Dithiocarbomethoxymethylen-triphenylphosphoran (36) <sup>24)</sup>

62,6 g (0,1 mol) des Methyl-triphenylphosphoniumsalzes (35) werden in ca 1500 ml Benzol suspendiert. Dazu tropft man unter kräftigem Rühren eine Lösung von 14,2 g (0,1 mol) Methyljodid in 150 ml Benzol. Das entstehende Phosphoran geht in Lösung, während Methyl-triphenylphosphoniumjodid ungelöst zurückbleibt. Nach fünfstündiger Reaktionsdauer wird vom Phosphoniumsalz abfiltriert und der Rückstand mit Benzol nachgewaschen. Beim Abziehen des Lösungsmittels fällt das Phosphoran in beigefarbenen Kristallen aus, die aus Essigester umkristallisiert werden können.

Fp. 178 - 180°C      Ausbeute 32,9 g (90%)

Natrium-bis-trimethylsilylamid (34) <sup>22)</sup>

70,2 g (1,8 mol) Natriumamid, als 30%ige Suspension in Toluol, werden in 3000 ml abs. Benzol unter Stickstoffatmosphäre mit 322 g (2 mol) Hexamethyldisilazan

zum Sieden erhitzt. Die Reaktion ist beendet, wenn alles Natriumamid aufgebraucht ist und die Ammoniakentwicklung aufgehört hat. Der Ansatz wird noch warm über eine G3-Fritte filtriert. Anschließend destilliert man unter Rühren das Lösungsmittel weitgehend ab und versetzt den Rückstand mit etwa 1000 ml abs. Petroläther, wobei das Natrium-bis-trimethylsilylamid als weißes Pulver ausfällt. Es wird unter Schutzgas abfiltriert und im Hochvakuum getrocknet. Da daß Silylamid in Petroläther noch relativ gut löslich ist, ist eine Aufarbeitung des Filtrats durch Einengen des Lösungsmittelvolumens sinnvoll.

Fp. 165 - 167°C

Ausbeute 387,6 g (85%)

#### Ketenyliden-triphenylphosphoran (14)

Die Darstellung von Ketenyliden-triphenylphosphoran wird unter Stickstoff durchgeführt. 20,1 g (0,11 mol) Natrium-bis-trimethylsilylamid werden unter Rühren in 750 ml abs. Benzol gelöst. Dazu gibt man 33,4 g (0,1 mol) trockenes, fein gepulvertes Carbomethoxymethylen-triphenylphosphoran. Es bildet sich eine klare gelbliche Lösung. Der Ansatz wird ca 6 Stunden bei 60°C gerührt, wobei die Lösung sich intensiver gelb färbt und durch ausfallendes Methanolat trübt. Es wird über eine G3-Fritte noch heiß filtriert und dreimal mit 50 ml-Portionen heißem abs. Benzol nachgewaschen. Für den Fall, daß sich das Reaktionsgemisch nur schwer filtrieren läßt, hat sich ein Zusatz von trockenem basischem Aluminiumoxid bewährt.

Das klare gelbe Filtrat wird zur Trockene eingedampft, wobei neben dem Lösungsmittel auch das gebildete Hexamethyldisilazan entfernt wird. Der Rückstand wird in 200 ml abs. Toluol heiß gelöst und nach Zusatz von etwas abs. Äther der Kristallisation überlassen.

Fp. 171 - 172°C

Ausbeute 24,2 g (80%)

IR (KBr)  $2080\text{ cm}^{-1}$  ( $\text{C}=\text{C}=\text{O}$ )

$^{31}\text{P}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ,  $\text{H}_3\text{PO}_4$  ex. Stand.)  $\delta = -5.37\text{ ppm}$

MS (70 eV)  $m/e = 300, 301, 278, 262, 183$ .

### Thioketenyliden-triphenylphosphoran (16)

Für die Darstellung von Thioketenyliden-triphenylphosphoran gelten dieselben Reaktionsbedingungen wie für (14).

Eingesetzt werden 20,1 g (0,11 mol) Natrium-bis-trimethylsilylamid und 36,6 g (0,1 mol) Dithiocarbomethoxymethylen-triphenylphosphoran.

Zur Aufarbeitung des Ansatzes wird die Reaktionsmischung möglichst heiß filtriert. Der Rückstand in der Fritte, der neben Methanthiolat noch beträchtliche Mengen kumuliertes Ylid enthält, wird getrocknet und in einer entsprechenden Apparatur unter Schutzgas mit heißem Benzol extrahiert.

Die Substanz ist aus Benzol umkristallisierbar.

Fp.  $220 - 222^\circ\text{C}$  Ausbeute 24,1 g (76%)

IR (KBr)  $2110, 1950\text{ cm}^{-1}$  ( $\text{C}=\text{C}=\text{S}$ )

$^{31}\text{P}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ,  $\text{H}_3\text{PO}_4$  ex. Stand.)  $\delta = 8.11\text{ ppm}$

MS (70 eV)  $m/e = 318, 294, 278, 262, 183$ .

### 3.2. Dimerisierung

#### Cyklobutan-1,3-dion-2-ylidentriphenylphosphoran-4-triphenylphosphoniumchlorid (38)

3,02 g (10 mmol) Ketenyliden-triphenylphosphoran werden unter Stickstoff in 100 ml abs. Benzol gelöst. Unter Rühren tropft man dazu so viel von einer wasserfreien ätherischen Chlorwasserstofflösung, daß genau 5 mmol HCl zur Umsetzung kommen.

Während des Zutropfens fällt ein weißer, voluminöser Niederschlag aus, der über eine Fritte abgesaugt und mit kleinen Portionen abs. Benzol und abs. Äther gründlich ausgewaschen wird. Zur Reinigung des Produktes wird aus Methylenchlorid/Äther umgefällt.

Fp. 270°C sintern      Ausbeute 3,08 g (96%)

IR (KBr) 1760, 1645  $\text{cm}^{-1}$  (C=O)

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ )  $\tau$  = 2.50 (m, arom. Prot.)  
3.85 (d, PC-H,  $J$  = 9 Hz)

$^{13}\text{C-NMR}$  ( $d_5$ -Pyridin, TMS)  $\delta$  = -175.07 (t, C=O)

$^{31}\text{P-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ,  $\text{H}_3\text{PO}_4$  ex. Stand.)  
 $\delta$  = 1.36 (d,  $J$  = 5.72 Hz)  
-18.95 (d,  $J$  = 5.72 Hz)

MS (70 eV)  $m/e$  = 302, 301, 278, 262.

|                                                            |              |              |
|------------------------------------------------------------|--------------|--------------|
| $\text{C}_{40}\text{H}_{31}\text{ClO}_2\text{P}_2$ (641.1) | Ber. C 74.94 | Gef. C 74.43 |
|                                                            | H 4.87       | H 4.73       |

Cyklobutan-1.3-dion-2.4-bis-ylidentriphenyl-  
phosphoran (39)

6,41 g (10 mmol) des Salzes (38) werden in abs. Pyridin unter Stickstoff suspendiert. Dazu gibt man eine Lösung von 0,92 g (5 mmol) Natrium-bis-trimethylsilylamid in ca 20 ml abs. Pyridin. Es bildet sich sofort eine intensiv gelbe Lösung, aus der nach kurzer Zeit ein gelbes, kristallines Pulver ausfällt. Es wird abgesaugt und gründlich mit abs. Äther ausgewaschen. (39) erweist sich in den meisten organischen Solventen als äußerst schwer löslich, was eine weitere Reinigung durch Umfällen oder Umkristallisieren sehr erschwert.

Eine korrekte Elementaranalyse konnte noch nicht erhalten werden.

Fp. 278 - 280°C unter Zersetzung

Ausbeute 5,01 g (83%)

IR (KBr) 1650, 1610  $\text{cm}^{-1}$  (C=O)

$^{31}\text{P}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ,  $\text{H}_3\text{PO}_4$  ex. Stand.)  $\delta$  = 9.48 (s)

MS (70 eV) m/e = 303, 301, 278, 262.

### 3.3. Umsetzung mit O-, N- und SH-aciden Verbindungen

#### Thiophenyl-carboxymethylen-triphenylphosphoran (43)

3,02 g (10 mmol) Ketenyliden-triphenylphosphoran werden in 100 ml abs. Benzol mit 1,10 g (10 mmol) Thiophenol versetzt und etwa 30 min. zum Sieden erhitzt. Danach wird das Lösungsmittel abgezogen und der Rückstand mit Essigester/Äther 2 : 1 aufgenommen. Das Phosphoran fällt in Form weißer Kristalle aus.

Fp. 186°C Ausbeute 2,97 g (72%)

IR (KBr) 1605  $\text{cm}^{-1}$  (C=O)

$^1\text{H}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ )  $\tau$  = 2.50 (m, arom. Prot.)

5.60 (d, PC-H, J = 21 Hz)

MS (70 eV) m/e = 302, 301, 278, 262.

$\text{C}_{26}\text{H}_{21}\text{OSP}$  (412,5) Ber. C 75.71 Gef. 75.50

H 5.13 5.07

#### Pyrazolo-carboxymethylen-triphenylphosphoran (44)

Man verfährt wie bei Verbindung (43).

Eingesetzt werden: 3,02 g (10 mmol) Ketenyliden-triphenylphosphoran und 0,68 g (10 mmol) Pyrazol.

Man isoliert farblose Kristalle. Umkristallisieren aus Essigester.

Fp. 197°C                      Ausbeute 2,78 g (75%)  
IR (KBr) 1615 cm<sup>-1</sup> (C=O)  
<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>) τ = 2.50 (m, arom. Prot.)  
                                 1.77 (d) 3.78 (m, Pyrazol-Ringprot.)  
                                 4.62 (d, PC-H, J = 21 Hz)  
MS (70 eV) m/e = 302, 301, 278, 262.

|                                                   |         |              |              |
|---------------------------------------------------|---------|--------------|--------------|
| C <sub>23</sub> H <sub>19</sub> N <sub>2</sub> OP | (370.4) | Ber. C 74.58 | Gef. C 75.16 |
|                                                   |         | H 5.17       | H 5.35       |
|                                                   |         | N 7.56       | N 7.27       |

Benzolsulfonamid-carboxymethylen-triphenyl-  
phosphoran (45a)

3,02 g (10 mmol) Ketenyliden-triphenylphosphoran und  
1,57 g (10 mmol) Benzolsulfonamid werden in 75 ml abs.  
Essigester 2 Stunden unter Rückfluß erhitzt.  
Beim Einengen des Lösungsmittels fällt das Produkt  
in Form farbloser Nadeln aus, die aus Benzol/Essig-  
ester 1 : 1 umkristallisiert werden können.  
Fp. 195°C                      Ausbeute 3,81 g (83%)  
IR (KBr) 1595 cm<sup>-1</sup> (C=O) 1305, 1140 cm<sup>-1</sup> (S=O)  
<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>) τ = 2.50 (m, arom. Prot.)  
                                 4.12 (d, PC-H, J = 12 Hz)  
MS (70 eV) m/e = 302, 301, 278, 262.

|                                                    |         |              |              |
|----------------------------------------------------|---------|--------------|--------------|
| C <sub>26</sub> H <sub>22</sub> NO <sub>3</sub> PS | (459.5) | Ber. C 67.96 | Gef. C 68.34 |
|                                                    |         | H 4.83       | H 4.86       |
|                                                    |         | N 3.05       | N 3.12       |

p-Toluolsulfonylamid-carboxymethylen-triphenyl-  
phosphoran (45b)

Man verfährt wie bei Verbindung (45a).

Eingesetzt werden 3,02 g (10 mmol) Ketenyliden-triphenylphosphoran und 1,71 g (10 mmol) p-Toluolsulfonylamid.

Man isoliert farblose Kristalle, umkristallisieren aus Benzol/Essigester 1 : 1.

Fp 200°C Ausbeute 3,83 g (81%)

IR (KBr) 1610 cm<sup>-1</sup> (C=O) 1322, 1145 cm<sup>-1</sup> (S=O)

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>) τ = 2.60 (m, arom. Prot.)

4.10 (d, PC-H, J = 12 Hz)

MS (70 eV) m/e = 302, 301, 278, 262.

|                                                            |              |              |
|------------------------------------------------------------|--------------|--------------|
| C <sub>27</sub> H <sub>24</sub> NO <sub>3</sub> PS (473.5) | Ber. C 68.48 | Gef. C 68.38 |
|                                                            | H 5.10       | H 5.08       |
|                                                            | N 2.96       | N 2.75       |

Phenyloxy-thiocarbonylmethylen-triphenylphosphoran (54)

3,18 g (10 mmol) Thioketenyliden-triphenylphosphoran und 0,94 g (10 mmol) Phenol werden in 75 ml abs. Essigester suspendiert und ca 1 Stunde unter Rückfluß gekocht. Es bildet sich eine gelbe Lösung, aus der beim Abkühlen nach dem Anreiben mit einem Glasstab ockerfarbene Kristalle ausfallen.

Umkristallisieren aus Essigester.

Fp. 109 - 110°C Ausbeute 2,84 g (69%)

IR (KBr) 1425 cm<sup>-1</sup> (C=S) 1048 cm<sup>-1</sup> (C-O)

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>) τ = 2.50 (m, arom. Prot.)

5.01 (d, PC-H, J = 25 Hz)

MS (70 eV) m/e = 412, 318, 294, 278, 262.

|                                             |              |              |
|---------------------------------------------|--------------|--------------|
| C <sub>26</sub> H <sub>21</sub> OPS (412.5) | Ber. C 75.71 | Gef. C 75.59 |
|                                             | H 5.13       | H 5.04       |

p-Nitrozimtsäure-thiophenylester (51)

2,06 g (5 mmol) des Phosphorans (43) werden mit 0,76 g (5 mmol) p-Nitrobenzaldehyd in 30 ml Benzol eine halbe Stunde auf dem Wasserbad erhitzt. Die Reaktionslösung färbt sich dunkelrot. Anschließend wird das Lösungsmittel abgezogen und der Rückstand langsam mit 10 ml Isopropanol aufgenommen. Beim Anreiben kristallisiert (51) aus. Nach dem Umkristallisieren aus Isopropanol erhält man hellgelbe Blättchen.

Fp 173°C

Ausbeute 0,93 g (65%)

IR (KBr) 1698 cm<sup>-1</sup> (C=O) 1630 cm<sup>-1</sup> (C=C)

1522, 1352 cm<sup>-1</sup> (NO<sub>2</sub>)

MS (70 eV) m/e = 285, 176, 159, 130.

C<sub>15</sub>H<sub>11</sub>NO<sub>3</sub>S (285.3) Ber. C 63.14 Gef. C 62.95

H 3.89 H 3.81

N 4.91 N 5.06

1-p-Nitro-cinnamoyl-pyrazol (52)

Man verfährt wie bei Verbindung (51).

Eingesetzt werden 1,87 g (5 mmol) des Phosphorans (44) und 0,76 g (5 mmol) p-Nitrobenzaldehyd.

Man isoliert farblose Kristalle, die aus Methanol umkristallisierbar sind.

Fp. 181°C

Ausbeute 0.84 g (68%)

IR (KBr) 1710 cm<sup>-1</sup> (C=O) 1631 cm<sup>-1</sup> (C=C)

1520, 1350 cm<sup>-1</sup> (NO<sub>2</sub>)

MS (70 eV) m/e = 243, 215, 176, 130.

C<sub>12</sub>H<sub>9</sub>N<sub>3</sub>O<sub>3</sub> (243.2) Ber. C 59.62 Gef. C 59.06

H 3.73 H 3.69

N 17.28 N 17.37

p-Nitrozimtsäure-benzolsulfonylamid (53a)

2,30 g (5 mmol) des Phosphorans (45a) werden mit 0,76 g (5 mmol) p-Nitrobenzaldehyd in 50 ml Benzol 24 Stunden unter Rückfluß gekocht. Die resultierende gelbe Lösung wird auf etwa die Hälfte des Volumens eingeeengt, wobei nach dem Abkühlen das Produkt (53a) ausfällt. Nach dem Umkristallisieren aus Benzol erhält man schwach gelbe Kristallnadeln.

Fp. 228°C

Ausbeute 1,20 g (72%)

IR (KBr) 3245  $\text{cm}^{-1}$  (NH) 1720  $\text{cm}^{-1}$  (C=O)

1635  $\text{cm}^{-1}$  (C=C) 1518, 1350  $\text{cm}^{-1}$  ( $\text{NO}_2$ )

MS (70 eV) m/e = 332, 268, 191, 176.

|                                                                  |              |              |
|------------------------------------------------------------------|--------------|--------------|
| $\text{C}_{15}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_5\text{S}$ (332.3) | Ber. C 54.21 | Gef. C 54.04 |
|                                                                  | H 3.64       | H 3.55       |
|                                                                  | N 8.43       | N 8.35       |

p-Nitrozimtsäure-p-toluolsulfonylamid (53b)

Man verfährt wie bei Verbindung (53a).

Eingesetzt werden 2,37 g (5 mmol) Phosphoran (45b) und 0,76 g (5 mmol) p-Nitrobenzaldehyd. Man isoliert schwach gelbe Kristallnadeln, umkristallisieren aus Benzol.

Fp. 198°C

Ausbeute 1,30 g (75%)

IR (KBr) 3240  $\text{cm}^{-1}$  (NH) 1718  $\text{cm}^{-1}$  (C=O)

1630  $\text{cm}^{-1}$  (C=C) 1519, 1345  $\text{cm}^{-1}$  ( $\text{NO}_2$ )

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3/\text{d}_6\text{MSO}$ )  $\tau$  = 2.40 (m, arom. u. olef. Prot.)  
7.57 (s,  $\text{C}_6\text{H}_4\text{-CH}_3$ )

MS (70 eV) m/e = 346, 283, 191, 176.

|                                                                  |              |              |
|------------------------------------------------------------------|--------------|--------------|
| $\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_5\text{S}$ (346.3) | Ber. C 55.48 | Gef. C 55.59 |
|                                                                  | H 4.07       | H 4.22       |
|                                                                  | N 8.09       | N 8.06       |

### 3.4. Umsetzung mit CH-aciden Verbindungen

#### (1-Cyano-1-methoxycarbonylmethyl)-carboxymethylen-triphenylphosphoran (62)

3,02 g (10 mmol) Ketenyliden-triphenylphosphoran werden in 100 ml abs. Benzol mit 0,99 g (10 mmol) Cyanessigsäuremethylester über Nacht unter Rückfluß gekocht. Es bildet sich eine schwach gelbe Lösung, die im Vakuum weitgehend eingedampft wird. Den Rückstand nimmt man mit wenig Essigester auf und läßt auskristallisieren. Man erhält farblose Kristalle. Weitere Reinigung kann durch Umkristallisation aus Benzol/Essigester 2 : 1 erfolgen. Fp. 196°C Zersetzung Ausbeute 2,33 g (58%)

IR (KBr)  $2200\text{ cm}^{-1}$  (CN)  $1660, 1575\text{ cm}^{-1}$  (C=O)

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ )  $\tau = 2.60$  (m, arom Prot.)

4.89 (d, PC-H,  $J = 12\text{ Hz}$ )

6.45 (s, O-CH<sub>3</sub>)

MS (70 eV)  $m/e = 401, 303, 278, 262$ .

|                                                         |              |              |
|---------------------------------------------------------|--------------|--------------|
| $\text{C}_{24}\text{H}_{20}\text{NO}_3\text{P}$ (401.4) | Ber. C 71.80 | Gef. C 71.06 |
|                                                         | H 5.03       | H 4.98       |
|                                                         | N 3.49       | N 3.45       |

#### (1,1-Bis-acetyl-methyl)-carboxymethylen-triphenylphosphoran (67)

Man verfährt wie bei Verbindung (62).

Eingesetzt werden 3,02 g (10 mmol) Ketenyliden-triphenylphosphoran und 1,00 g (10 mmol) Acetylaceton. Man isoliert farblose Kristalle; umkristallisieren aus wenig Benzol.

Fp. 141°C Zersetzung Ausbeute 2,53 g (63%)

IR (KBr) 1640 - 1540  $\text{cm}^{-1}$  (C=O)

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ,  $-60^\circ\text{C}$ )  $\tau$  = 2.70 (m, arom. Prot.)  
5.05 (d, PC-H,  $J$  = 10 Hz)  
7.75 (s, -OCH<sub>2</sub>-)  
-10 (s, CH)

MS (70 eV)  $m/e$  = 402, 303, 302, 301, 278, 262.

$\text{C}_{25}\text{H}_{23}\text{O}_3\text{P}$  (402.4) Ber. C 74.62 Gef. C 74.42  
H 5.76 H 5.67

(1-Acetyl-1-ethoxycarbonyl-methyl)-carboxymethyler-  
triphenylphosphoran (68)

Man verfährt wie bei Verbindung (62).

Eingesetzt werden 3,02 g (10 mmol) Ketenyliden-triphenylphosphoran und 1,30 g (10 mmol) Acetessigsäureäthylester. Man isoliert farblose Kristalle; umkristallisieren aus Benzol.

Fp.  $152^\circ\text{C}$  Zersetzung Ausbeute 2,64 g (61%)

IR (KBr) 1675, 1575 - 1560  $\text{cm}^{-1}$  (C=O)  
1073  $\text{cm}^{-1}$  (C-O)

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ,  $-30^\circ\text{C}$ )  $\tau$  = 2.50 (m, arom. Prot.)  
4.87 (d, PC-H,  $J$  = 24 Hz)  
5.80 (q, -OCH<sub>2</sub>-)  
7.65 (s, -CH<sub>3</sub>)  
8.69 (t, CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>)  
-10 (s, OH)

MS (70 eV)  $m/e$  = 432, 385, 303, 302, 301, 278, 262.

$\text{C}_{26}\text{H}_{25}\text{O}_4\text{P}$  (432.2) Ber. C 72.23 Gef. C 71.85  
H 5.84 H 5.78

(1-Acetyl-1-benzoylmethyl)-carboxymethylen-triphenylphosphoran (69)

Man verfährt wie bei Verbindung (62).

Eingesetzt werden 3,02 g (10 mmol) Ketenyliden-triphenylphosphoran und 1,62 g (10 mmol) Benzoylacetone. Man isoliert hellgelbe Nadeln; umkristallisieren aus Benzol.

Fp. 151°C Ausbeute 3,29 g (71%)

IR (KBr) 1630, 1600 - 1480  $\text{cm}^{-1}$  (C=O)

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , -60°C)  $\tau$  = 2.45 (m, arom. Prot.)  
5.60 (d,  $\text{PC-H}$ ,  $J$  = 20 Hz)  
-1.0 (s,  $\text{CH}_3$ )

MS (70 eV)  $m/e$  = 464, 303, 302, 301, 278, 262.

$\text{C}_{30}\text{H}_{25}\text{O}_3\text{P}$  (464.5) Ber. C 77.57 Gef. C 77.33  
H 5.42 H 5.37

(1,1-Bis-benzoylmethyl)-carboxymethylen-triphenylphosphoran (70)

Man verfährt wie bei Verbindung (62).

Eingesetzt werden 3,02 g (10 mmol) Ketenyliden-triphenylphosphoran und 2,24 g (10 mmol) Dibenzoylmethan. Man isoliert intensiv gelbe Kristallwürfel; umkristallisieren aus Benzol.

Fp. 147°C Zersetzung Ausbeute 4,10 g (78%)

IR (KBr) 1625, 1600 - 1480  $\text{cm}^{-1}$  (C=O)

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , -30°C)  $\tau$  = 2.20 (m, arom. Prot.)  
4.93 (d,  $\text{PC-H}$ ,  $J$  = 20 Hz)  
-1.0 (s,  $\text{CH}_3$ )

MS (70 eV)  $m/e$  = 302, 301, 278, 264.

$\text{C}_{25}\text{H}_{27}\text{O}_2\text{P}$  (526.6) Ber. C 79.83 Gef. C 79.95  
H 5.17 H 5.04

### 3.5. Ringschlußreaktionen

#### 5.6-Benzocumarin (80)

3,02 g (10 mmol) Ketenyliden-triphenylphosphoran und 1,72 g (10 mmol) 1-Hydroxy-2-naphthaldehyd werden in ca. 100 ml abs. Benzol gelöst und auf 50°C erwärmt. Die Reaktion kommt unter Dunkelfärbung der Lösung in Gang. Man rührt über Nacht bei Raumtemperatur. Danach wird das Lösungsmittel abgezogen und der Rückstand mit Isopropanol aufgenommen, wobei das Produkt (80) ausfällt. Durch Umkristallisation aus Isopropanol erhält man schwach grünliche Blättchen.

mp. 17°C Ausbeute 1,43 g (79%)

IR (KBr) 1725 cm<sup>-1</sup> (C=O) 1635 cm<sup>-1</sup> (C=C)

MS (70 eV) m/e = 196, 168, 139.

#### 2.3-Diphenyl- $\Delta^3$ -crotonlacton (81)

Man verfährt wie bei Verbindung (80).

Eingesetzt werden 3,02 g (10 mmol) Ketenyliden-triphenylphosphoran und 2,12 g (10 mmol) Benzoin.

Man isoliert farblose Kristalle; umkristallisieren aus Isopropanol.

mp. 149°C Ausbeute 1,37 g (58%)

IR (KBr) 1735 cm<sup>-1</sup> (C=O) 1670 cm<sup>-1</sup> (C=C)

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>)  $\tau$  = 2.50 (m, arom. Prot.)

3.60 (s, =C-H)

MS (70 eV) m/e = 236, 207, 107, 105.

1-Phenyl-pyrolizinon-3 (82a)

3,02 g (10 mmol) Ketenyliden-triphenylphosphoran und 1,71 g (10 mmol) 2-Benzoylpyrrol werden in 100 ml abs. Benzol über Nacht unter Rückfluß gekocht, wobei eine tiefrote Reaktionsmischung entsteht. Das Lösungsmittel wird abgezogen und der Rückstand mit 10 ml Benzol aufgenommen und auf eine Säule gegeben, die mit Kieselgel (Merck) der Korngröße 0.02 - 0.5 beschickt ist. Man eluiert mit Benzol und fängt die erste, tiefrote Fraktion auf. Nach dem Entfernen des Elutionsmittels verbleiben dunkelrote Kristallschuppen.

Fp. 77 - 78°C                      Ausbeute 1,68 g (86%)

IR (KBr) 1730 cm<sup>-1</sup> (C=O) 1605 cm<sup>-1</sup> (C=C)

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>) τ = 3.15 (m, arom. u. heter. Prot.)  
4.20 (s, =C-H)

MS (70 eV) m/e = 195, 167, 140, 139.

|                                           |              |              |
|-------------------------------------------|--------------|--------------|
| C <sub>13</sub> H <sub>9</sub> NO (195.2) | Ber. C 79.98 | Gef. C 80.30 |
|                                           | H 4.65       | H 4.64       |
|                                           | N 7.17       | N 6.99       |

1-p-Tolyl-pyrolizinon-3 (82b)

Man verfährt wie bei Verbindung (82a).

Eingesetzt werden 3,02 g (10 mmol) Ketenyliden-triphenylphosphoran und 1,85 g (10 mmol) 2-(4-Methyl)-benzoylpyrrol. Man erhält scharlachrote Blättchen.

Fp. 98°C                      Ausbeute 1,13 g (54%)

IR (KBr) 1730 cm<sup>-1</sup> (C=O) 1605 cm<sup>-1</sup> (C=C)

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>) τ = 3.19 (m, arom. u. heter. Prot.)  
4.23 (s, =C-H)  
7.51 (s, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-CH<sub>3</sub>)

MS (70 eV) m/e = 209, 194, 181, 180.

|                          |              |              |
|--------------------------|--------------|--------------|
| $C_{14}H_{11}NO$ (209,3) | Ber. C 80.36 | Gef. C 80.45 |
|                          | H 5.29       | H 5.40       |
|                          | N 6.69       | N 6.81       |

n,n'-Bis[acetylman-1-(n-2'-glycidyl)-triphenylphosphoran] (30a)

3,02 g (10 mmol) Ketenyliden-triphenylphosphoran und 2,01 g (10 mmol) 1-Dimethylaminomethyl-2-naphthol werden in 100 ml abs. Essigester suspendiert und langsam zum Siedepunkt des Lösungsmittels erhitzt. Es wird 4 Stunden unter Rückfluß gekocht und während dieser Zeit ein schwacher Stickstoffstrom durch die Apparatur geleitet, um entstandenes Dimethylamin aus der Reaktionszone zu entfernen.

Die entstandene orangefarbene Lösung wird auf die Hälfte des Volumens eingeeengt und mit etwa 20 ml Petroläther versetzt. Im Kühlschrank läßt man auskristallisieren. Man erhält ein gelbliches Pulver, das aus Benzol unter Zusatz von Petroläther umkristallisiert werden kann.

Fp. 217°C Verkohlen      Ausbeute 3,16 g (69%)

IR (KBr) 1620  $cm^{-1}$  (C=O) 1128  $cm^{-1}$  (C-O)

$^1H$ -NMR ( $CDCl_3$ )  $\tau$  = 2.55 (m, arom. Prot.)  
6.45 (d,  $PC-\underline{CH_2}$ , J = 4 Hz)

MS (70 eV) m/e = 458, 457, 413, 336, 301, 262.

|                            |              |              |
|----------------------------|--------------|--------------|
| $C_{31}H_{23}O_2P$ (458.5) | Ber. C 81.20 | Gef. C 81.60 |
|                            | H 5.07       | H 5.30       |

5.6-Benzochroman-2-thion-3-yliden-triphenyl-  
phosphoran (90b)

Die Umsetzung wird in derselben Weise wie bei (90a) durchgeführt.

Eingesetzt werden 3,18 g (10 mmol) Thioketenyliden-triphenylphosphoran und 2,01 g (10 mmol) 1-Dimethylaminomethyl-2-naphthol. Als Lösungsmittel nimmt man abs. Xylol, die Reaktionsdauer bei Siedehitze beträgt 30 min. Die Verbindung (90b) fällt beim Erkalten der Reaktionsmischung in gelben Kristallen aus; umkristallisiert wird aus Benzol.

Fp. 172°C

Ausbeute 4,41 g (93%)

IR (KBr)  $1130\text{ cm}^{-1}$  (C-O)

 $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ )  $\tau = 2.55$  (m, arom. Prot.)

6.65 (d, PC-CH<sub>2</sub>, J = 4 Hz)

MS (70 eV) m/e = 474, 446, 318, 262.

|                   |         |              |              |
|-------------------|---------|--------------|--------------|
| $C_{31}H_{23}OPS$ | (474.6) | Ber. C 78.45 | Gef. C 78.51 |
|                   |         | H 4.89       | H 5.19       |

5.6-Benzo-3-(p-Nitrobenzyliden)-chromanon-2 (91)

2,43 g (5 mmol) des Phosphorans (90a) werden in 50 ml abs. Benzol gelöst und mit 0,76 g (5 mmol) p-Nitrobenzaldehyd versetzt. Der Ansatz wird etwa 30 min unter Rückfluß gekocht. Anschließend wird das Lösungsmittel entfernt und der Rückstand mit Methanol aufgenommen, wobei (91) auskristallisiert.

Durch Umkristallisation aus Methanol oder Isopropanol erhält man weiße Nadeln.

Fr. 183°C

Ausbeute 1,34 g (81%)

IR (KBr) 1700  $\text{cm}^{-1}$  (C=O) 1630  $\text{cm}^{-1}$  (C=C)

 $1515, 1350 \text{ cm}^{-1} (\text{NO}_2)$

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>) δ = 7.10 (m, arom. u. olef. Prot.)  
 1.93 (s, CH<sub>3</sub>)

<sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>) δ = 147, 144, 130, 124, 111.

C<sub>20</sub>H<sub>13</sub>NO<sub>4</sub> (331.3) Ber. C 72.50 Gef. C 72.77  
 H 3.95 H 3.99  
 N 4.23 N 4.10

### 3.6. Umsetzung mit aromatischen Dicarbon- säureanhydriden

#### 4,5-Benzo-1,3-diketocyclopentyliden-triphenyl- phosphoran (96)

I. 3,02 g (10 mmol) Ketenyliden-triphenylphosphoran werden in 50 ml abs. Essigester suspendiert. Auf Zugabe von 1,48 g (10 mmol) Phthalsäureanhydrid bildet sich unter Gasentwicklung eine stark gefärbte Lösung, aus der beim Stehen über Nacht das Produkt (96) ausfällt. Nach dem Umkristallisieren aus Benzol/Essigester erhält man weiße Kristalle.

Fp. 242°C Ausbeute 2.07 g (51%)

II. Unter Schutzgas und Ausschluß von Feuchtigkeit werden 3,18 g (10 mmol) Thioketenyliden-triphenylphosphoran in 50 ml abs. Essigester suspendiert und mit 1,48 g (10 mmol) Phthalsäureanhydrid versetzt. Das Gemisch wird über Nacht unter Rückfluß gekocht. Nach dem Erkalten wird das ausgefallene Phosphoran über eine Fritte abgesaugt und kann wie unter I. weiter gereinigt werden.

Fp. 242°C Ausbeute 1.91 g (47%)

1.3-Diketo-2.3-dihydrophenalen-yliden-2-tri-phenylphosphoran (99)

Man verfährt wie bei Verbindung (96) I.

Eingesetzt werden 3,02 g (10 mmol) Ketenyliden-tri-phenylphosphoran und 1,98 g (10 mmol) Naphthalsäure-anhydrid. Die Reinigung erfolgt hier durch Umfällen aus Methylenchlorid/Äther.

Fp. 294°C Zersetzung Ausbeute 1,82 g (40%)

1.3-Diketo-2.3-dihydro-1H-cyklopenta-1-phenantry-liden-2-triphenylphosphoran (100)

Man verfährt wie bei Verbindung (96) I.

Eingesetzt werden 3,02 g (10 mmol) Ketenyliden-tri-phenylphosphoran und 2,66 g (10 mmol) Phenantren-di-carbonsäure-9.10-anhydrid. Die Reinigung erfolgt durch Umfällen aus Methylenchlorid/Äther.

Fp. 280 -282°C Zersetzung Ausbeute 2,00 g (42%)

3.7. Umsetzung mit p-Toluolsulfonylazid

p-Toluolsulfonylamido- -diazo-carboxymethylen-tri-phenylphosphoran (111)

3,02 g (10 mmol) Ketenyliden-triphenylphosphoran werden in 50 ml abs. Benzol gelöst und mit einer Lösung von 1,97 g (10 mmol) Tosylazid in 20 ml abs. Benzol versetzt. Die Mischung färbt sich gelb und es fallen Kristalle aus. Man läßt noch ca 1 Stunde rühren und saugt dann ab. Das Produkt wird aus Methylenchlorid/Methanol umkristallisiert.

Fp. 144 - 147°C Gasentwicklung Ausbeute 4,34 g (83%)

IR (KBr)  $2150\text{ cm}^{-1}$  ( $-\text{N}_2$ )  $1655$ ,  $1605\text{ cm}^{-1}$  ( $\text{C}=\text{O}$ )

$1280$ ,  $1145\text{ cm}^{-1}$  ( $\text{S}=\text{O}$ )

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3/\text{d}_6$  DMSO)  $\tau = 2.50$  (m, arom. Prot.)

$7.55$  (s,  $\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_3$ )

$^{31}\text{P-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3/\text{d}_6$  DMSO,  $\text{H}_3\text{PO}_4$  ex. Stand.)  $\delta = -19.09$

MS (70 eV)  $m/e = 431$ ,  $369$ ,  $367$ ,  $345$ ,  $301$ .

$\text{C}_{27}\text{H}_{22}\text{N}_3\text{O}_3\text{PS}$  (499.6) Ber. C 64.91 Gef. C 64.68

H 4.45 H 4.32

N 8.41 N 8.25

### Triazolin-4-thion-5-yliden-triphenylphosphoran (120)

3,18 g (10 mmol) Thioketenyliden-triphenylphosphoran und 1,97 g (10 mmol) Tosylazid werden in 75 ml abs. Methylenchlorid gelöst und zwei Tage bei Raumtemperatur gerührt. Danach wird das Volumen der Lösung auf die Hälfte eingeeengt und der Ansatz mit Essigester aufgenommen. Man erhält weiße Blättchen; umfällen aus Methylenchlorid/Äther.

Fp. 202°C Gasentwicklung Ausbeute 3,65 g (69%)

IR (KBr)  $1445\text{ cm}^{-1}$  ( $\text{C}=\text{S}$ )  $1280$ ,  $1145\text{ cm}^{-1}$  ( $\text{S}=\text{O}$ )

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3/\text{d}_6$  DMSO)  $\tau = 2.50$  (m, arom. Prot.)

$7.75$  (s,  $\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_3$ )

MS (70 eV)  $m/e = 294$ ,  $278$ ,  $262$ .

$\text{C}_{27}\text{H}_{22}\text{N}_3\text{O}_2\text{PS}_2$  (516.6) Ber. C 62.77 Gef. C 62.49

H 4.30 H 4.25

N 8.14 N 7.96

p-Toluolsulfonylamido-carboxymethylen-triphenylphosphoran (45b) durch katalytische Hydrierung von (111)

2,50 g (5 mmol) der Diazoverbindung (111) werden mit einer Spatelspitze Engelhard-Katalysator (Pd auf Kohle) in einem Gemisch aus Methanol und Chloroform suspendiert und unter Überdruck in einer Wasserstoffatmosphäre 15 Stunden gerührt. Danach wird von der Katalysatorkohle abfiltriert. Die ursprünglich gelbe Lösung von (111) ist jetzt farblos. Man dampft das Lösungsmittel ab und nimmt mit Essigester auf, wobei (45b) auskristallisiert. Reinigung erfolgt durch Umkristallisieren aus Benzol/Essigester 1 : 1. Fp. 200°C, Mischschmelzpunkt mit (45b) zeigt keine Depression  
Ausbeute 1,49 g (63%)

3.8. Umsetzung mit Isocyanaten und Isothiocyanaten

1-Benzolsulfonyl-azetidin-2.4-dion-3-yliden-triphenylphosphoran (122)

Zu 3,02 g (10 mmol) Ketenyliden-triphenylphosphoran, gelöst in 50 ml abs. Benzol tropft man unter Rühren 1,83 g (10 mmol) Benzolsulfonylisocyanat, das mit ca 20 ml abs. Benzol verdünnt ist. Es ist auf Feuchtigkeitsschluß zu achten. Nach dem Abklingen der Reaktionswärme wird das Lösungsmittel zur Hälfte abgezogen und der Ansatz mit etwas abs. Äther versetzt. Das Produkt fällt zuerst ölig an, erstarrt jedoch nach dem Anreiben zu weißen Kristallen. Umgefällt wird aus Methylenchlorid/Äther. Fp. 168°C Zersetzung  
Ausbeute 3,20 g (66%)

IR (KBr) 1720, 1680  $\text{cm}^{-1}$  (C=O)

$^{13}\text{C}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ , TMS)  $\delta$  = 165.94 (d, C=O)

MS (70 eV)  $m/e$  = 302, 301, 278, 183.

Molekulargewichtsbestimmung (osm.  $\text{CHCl}_3$ ): 481

|                                                          |              |              |
|----------------------------------------------------------|--------------|--------------|
| $\text{C}_{27}\text{H}_{20}\text{NO}_4\text{PS}$ (485.5) | Ber. C 66.79 | Gef. C 66.78 |
|                                                          | H 4.16       | H 4.36       |
|                                                          | N 2.89       | N 2.71       |

Alkalische Hydrolyse von (122) zu Benzolsulfonyl-amido-carboxymethylen-triphenylphosphoran (45a)

2,43 g (5 mmol) der Verbindung (122) werden in 50 ml verdünnter methanolischer Kalilauge über Nacht gerührt, wobei der gesamte Feststoff in Lösung geht. Diese Lösung wird mit der nötigen Menge festen Ammoniumchlorids neutralisiert und filtriert. Anschließend wird das Lösungsmittel weitgehend abgezogen und der Rückstand mit Essigester aufgenommen. Beim Anreiben kristallisiert (45a) aus; umkristallisieren aus Benzol/Essigester 1 : 1.

Fp.  $195^\circ\text{C}$ , Mischschmelzpunkt mit (45a) zeigt keine Depression  
Ausbeute 1,33 g (58%)

2-Phenylimino-thietan-4-on-3-yliden-triphenylphosphoran (128)

In eine Suspension von 3,18 g (10 mmol) Thioketen-yliden-triphenylphosphoran in 50 ml abs. Benzol wird unter Rühren eine Lösung von 1,19 g (10 mmol) Phenylisocyanat in 25 ml abs. Benzol eingetropft. Es bildet sich eine braune Lösung. Nach 5 Stunden wird das Benzol abgezogen und der Rückstand mit abs. Essigester aufgenommen, wobei das Phosphoran (128) ausfällt.

Umkristallisieren aus Essigester liefert cremefarbene Kristalle.

Fp. 149 - 151°C Zersetzung Ausbeute 2,84 g (65%)

IR (KBr) 1745 cm<sup>-1</sup> (C=O) 1635 cm<sup>-1</sup> (C=N)

<sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, TMS)  $\delta$  = 173.65 (d, C=O, J = 6.86 Hz)

MS (70 eV) m/e = 318, 317, 302, 278, 262.

|                                              |              |              |
|----------------------------------------------|--------------|--------------|
| C <sub>27</sub> H <sub>20</sub> NOPS (437.3) | Ber. C 74.19 | Gef. C 73.93 |
|                                              | H 4.58       | H 4.26       |
|                                              | N 3.20       | N 2.96       |

2-Benzolsulfonylimino-thietan-4-on-3-yliden-  
triphenylphosphoran (131)

Zu einer Suspension von 3,18 g (10 mmol) Thioketen-yliden-triphenylphosphoran in 50 ml abs. Benzol wird eine Lösung von 1,83 g (10 mmol) Benzolsulfonylisocyanat in 25 ml abs. Benzol getropft. Unter Erwärmen kommt die Reaktion sofort in Gang und es fallen weiße Kristalle aus. Reaktionsdauer etwa eine Stunde; zur Reinigung des Produkts wird aus Methylenchlorid/Äther umgefällt.

Fp. 170°C Zersetzung Ausbeute 4,36 g (87%)

IR (KBr) 1750 cm<sup>-1</sup> (C=O) 1540 cm<sup>-1</sup> (C=N)

MS (70 eV) m/e = 441, 318, 278, 185, 183.

|                                                                         |              |              |
|-------------------------------------------------------------------------|--------------|--------------|
| C <sub>27</sub> H <sub>20</sub> NO <sub>3</sub> PS <sub>2</sub> (501.3) | Ber. C 64.69 | Gef. C 64.36 |
|                                                                         | H 4.02       | H 4.12       |
|                                                                         | N 2.79       | N 2.69       |

2-Phenylimino-thietan-4-thion-3-yliden-triphenyl-phosphoran (133)

3,18 g (10 mmol) Thioketenyliden-triphenylphosphoran und 1,35 g (10 mmol) Phenylisothiocyanat werden über Nacht in 100 ml abs. Benzol unter Rückfluß gekocht. Danach wird das Lösungsmittel abgezogen und der Rückstand mit Essigester aufgenommen. Man erhält hellgelbe Kristalle; reinigen durch Umkristallisation aus Essigester.

Fp. 157°C Zersetzung      Ausbeute 2,81 g (62%)

IR (KBr) 1640  $\text{cm}^{-1}$  (C=N)    1335  $\text{cm}^{-1}$  (C=S)

$^{13}\text{C}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ , TMS)  $\delta$  = 202.55 (d, C=S, J = 7.63 Hz)  
150.87 (d, C=N, J = 9.91 Hz)

MS (70 eV) m/e = 377, 318, 294, 262, 185, 135.

|                                                  |              |              |
|--------------------------------------------------|--------------|--------------|
| $\text{C}_{27}\text{H}_{20}\text{NPS}_2$ (453.3) | Ber. C 71.54 | Gef. C 71.53 |
|                                                  | H 4.46       | H 4.35       |
|                                                  | N 3.09       | N 2.91       |

2-Naphthylimino-thietan-4-thion-3-yliden-triphenyl-phosphoran (134)

Man verfährt wie bei Verbindung (133).

Eingesetzt werden 3,18 g (10 mmol) Thioketenyliden-triphenylphosphoran und 1,85 g (10 mmol) Naphthylisothiocyanat.

Reinigung des Produktes erfolgt durch Umfällen aus Methylenchlorid/Äther. Man erhält ein orangegelbes Pulver.

Fp. 232 - 234°C Zersetzung      Ausbeute 3,00 g (60%)

IR (KBr) 1610  $\text{cm}^{-1}$  (C=N)    1290  $\text{cm}^{-1}$  (C=S)

MS (70 eV) m/e = 318, 294, 185, 141.

|                             |              |              |
|-----------------------------|--------------|--------------|
| $C_{31}H_{22}NPS_2$ (503.3) | Ber. C 79.91 | Gef. C 79.98 |
|                             | H 4.42       | H 4.41       |
|                             | N 2.78       | N 2.64       |

3.9. Umsetzung mit Acetylendicarbonsäure-  
dimethylester

1,2-Bis-carbomethoxy-äthylidenthioketen-1-yliden-  
triphenylphosphoran (154)

3,18 g (10 mmol) Thioketenyliden-triphenylphosphoran werden in 50 ml abs. Benzol suspendiert. Unter Rühren tropft man eine Lösung von 1,42 g (10 mmol) Acetylendicarbonsäure-dimethylester in 20 ml abs. Benzol zu und erwärmt das Gemisch über Nacht auf 50°C. Danach wird das Lösungsmittel entfernt und der Rückstand mit abs. Essigester aufgenommen. Das Produkt fällt als okkerfarbenes Pulver an; umkristallisieren aus abs. Äthanol liefert braune Nadeln.

Fp. 170 - 171°C      Ausbeute 3,41 g (74%)

IR (KBr) 2000  $cm^{-1}$  (CCGS) 1720, 1690  $cm^{-1}$  (C=O)

$^1H$ -NMR ( $CDCl_3$ )  $\tau$  = 2.30 (m, arom. Prot.)  
6.68, 6.21 (s,  $OCH_3$ )

MS (70 eV) m/e = 460, 294, 262.

|                             |              |              |
|-----------------------------|--------------|--------------|
| $C_{26}H_{21}O_4PS$ (460.3) | Ber. C 67.84 | Gef. C 68.16 |
|                             | H 4.39       | H 4.49       |

Thiolen-2,5-dion-4-carbomethoxymethylen-triphenyl-  
phosphoran (156)

0,92 g (2 mmol) des Phosphorans (154) werden in der notwendigen Menge THF gelöst und mit einer Spur verdünnter, wässriger Salzsäure versetzt. Die Farbe der

Lösung schlägt von ocker nach rot um. Beim Verdünnen mit Wasser auf mindestens das Dreifache des Ausgangsvolumens trübt sich die Lösung und nach längerem Stehen fallen gelbe Kristallnadeln aus. Es wird abgesaugt und mit wenig kaltem Methanol nachgewaschen. Umkristallisieren aus Benzol unter Zusatz von geringen Mengen Äther.

Fp. 218 - 220°C                      Ausbeute 0,21 g (24%)

IR (KBr) 1725, 1670  $\text{cm}^{-1}$  (C=O)      1640  $\text{cm}^{-1}$  (C=C)

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ )  $\tau$  = 2.35 (m, arom. Prot.)

6.32 (d, =CH,  $J$  = 4 Hz)

6.95 (s, OCH<sub>3</sub>)

MS (70 eV)  $m/e$  = 446, 431, 418, 294, 277.

$\text{C}_{25}\text{H}_{19}\text{O}_4$  PS (446.2)      Ber. C 67.24      Gef. C 67.57

H 4.29                      H 4.23

#### 4. ZUSAMMENFASSUNG

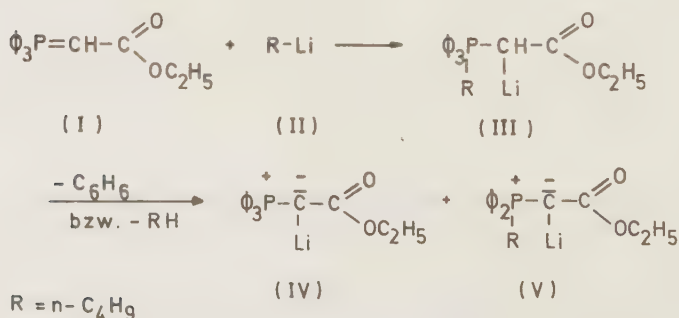
##### 4.1. Darstellung von Ketenyliden-triphenylphosphoran und Thioketenyliden-triphenylphosphoran

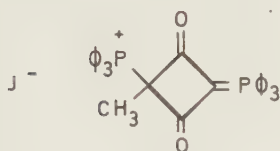
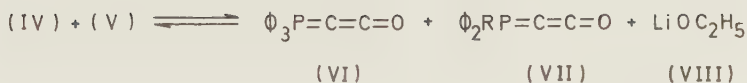
Setzt man Carboäthoxymethylen-triphenylphosphoran (I) mit Phenyllithium (II,  $R = C_6H_5$ ) um und versetzt das Reaktionsgemisch mit Methyljodid, erhält man das Phosphoniumsalz (IX), das identisch ist mit der Verbindung, die in der Literatur als Reaktionsprodukt aus Ketenyliden-triphenylphosphoran und Methyljodid beschrieben wird.

Versetzt man die Reaktionslösung aus (I) und (II) mit der äquimolaren Menge Phenylisocyanat, läßt sich Ketenyliden-triphenylphosphoran isolieren.

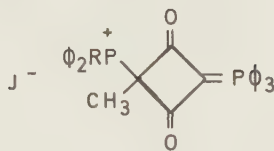
Aus der Reaktion von Butyllithium (II,  $R = C_4H_9$ ) mit (I) und anschließender Zugabe von Methyljodid resultiert ein Salzgemisch, das aufgrund von  $^1H$ -NMR- und  $^{31}P$ -NMR-Spektren zu 85% aus (IX) und zu 15% aus zwei weiteren Verbindungen (X) bzw. (XI) besteht.

Aus diesen Ergebnissen wird auf folgenden Reaktionsablauf geschlossen:

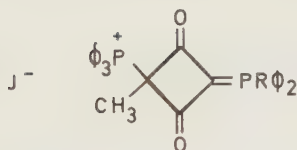




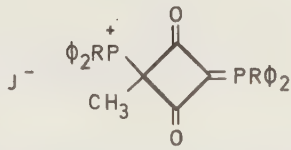
(IX)



(X)



(XI)

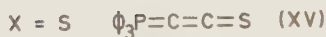
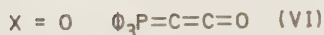
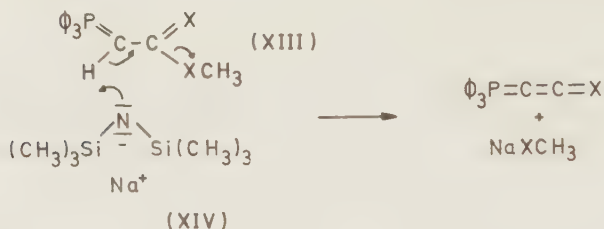


(XII)

Aus (I) und Phenyllithium (II,  $R = C_6H_5$ ) wird das metallisierte Ylid (IV) gebildet, das im Gleichgewicht mit (VI) und Lithiumäthylat (VIII) steht. Aus diesem Gleichgewicht wird (VI) mit Methyljodid oder (VIII) mit Phenylisocyanat entfernt.

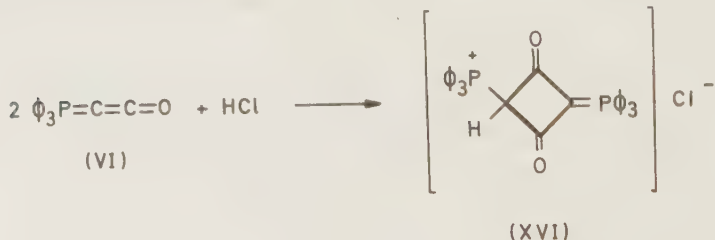
Bei der Reaktion von (I) mit Butyllithium (II,  $R = C_4H_9$ ) entstehen über (IV) und (V) die kumulierten Ylide (VI) und (VII), die mit Methyljodid zu den Salzen (IX) bis (XII) reagieren können. Dabei ist die Bildung von (XII) wegen der Konzentrationsverteilung des Ausgangsylds (VII) ziemlich unwahrscheinlich. In der Phosphoreszenz werden nur die drei Phosphoniumsalze (IX) bis (XI) beobachtet.

Eine besonders einfache Synthese von Ketenyliden-triphenylphosphoran (VI) und Thioketenyliden-triphenylphosphoran (XV) besteht in der Umsetzung von Phosphoranen der allgemeinen Struktur (XIII) mit Natrium-bis-trimethylsilylamid (XIV) in abs. Benzol.

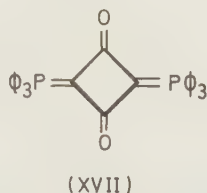
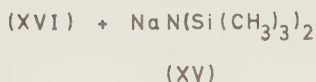


#### 4.2. Dimerisierung

Zur Darstellung der Dimeren von (VI) und (XV), die sich nicht in direkter Reaktion bilden, werden die kumulierten Ylide mit einem halben Äquivalent wasserfreier Salzsäure umgesetzt. Während das Ylid (XV) als Reaktionsprodukt  $\Phi_3P=S$  liefert, wird bei der Umsetzung von (VI) ein Salz der Struktur (XVI) gefaßt.



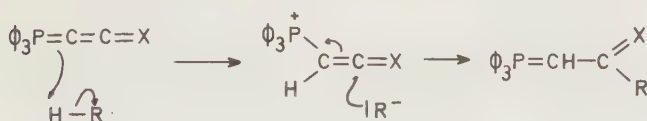
Das Phosphoniumsalz (XVI) läßt sich mit Natrium-bis-trimethylsilylamid zum Dimeren des kumulierten Ylids (XVII) deprotonieren.



Die Struktur von (XVII) wird durch spektroskopische Untersuchungen und chemische Reaktionen gesichert.

#### 4.3. Umsetzung mit NH-, SH- und OH-aciden Verbindungen

N-, S- und OH-acide Verbindungen werden von den kumulierten Yliden unter Bildung von Carbonsäurederivaten angelagert.

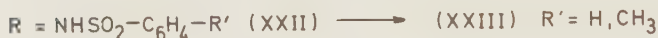
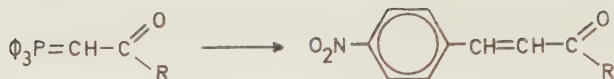


Im ersten Reaktionsschritt deprotoniert das basische Ylid die H-acide Komponente, danach addiert sich das Anion an das nucleophile Zentrum des Ylids.

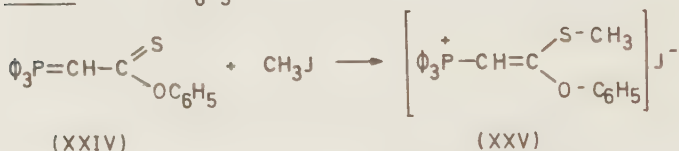
(XV) zeigt bei diesen Reaktionen eine geringere Reaktivität als (VI).

Es wurden die im Folgenden aufgeführten Phosphorane dargestellt, die im Falle  $X = O$  mit p-Nitrobenzaldehyd in Zimtsäurederivate überführt wurden:

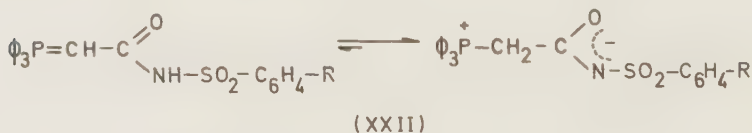
X = O



X = S R = O-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>

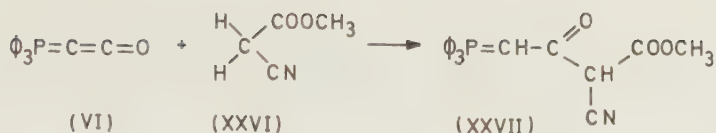


Für die Verbindung (XXII) wurde NMR-spektroskopisch das Vorliegen in einer tautomeren Betainform nachgewiesen.

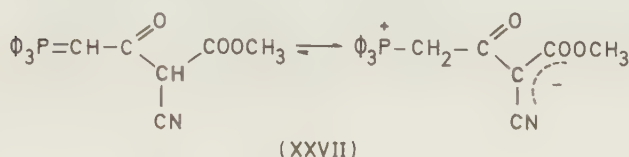


#### 4.4. Umsetzung mit CH-aciden Verbindungen

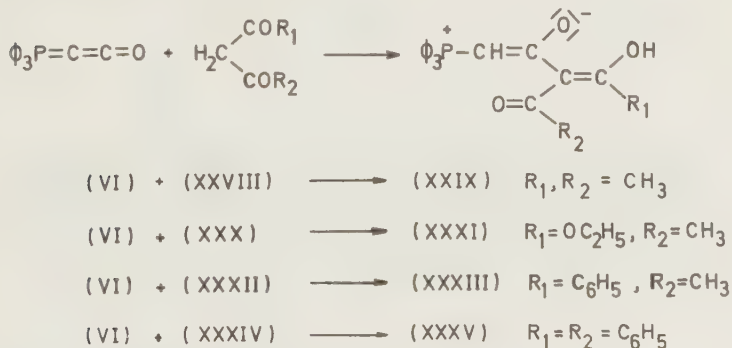
Thioketenyliden-triphenylphosphoran (XV) reagiert nicht mit CH-aciden Verbindungen. Ketenyliden-triphenylphosphoran reagiert vorallem mit 1.3-Dicarbonylverbindungen und auch mit Cyanessigsäuremethylester (XXVI).



Verbindung (XXVII) liegt überwiegend in einer tautomeren Betainform vor.



Als 1,3-Dicarbonylverbindungen wurden Acetylaceton (XXVIII), Acetessigester (XXX), Benzoylaceton (XXXII) und Dibenzoylmethan (XXXIV) eingesetzt und folgende Reaktionsprodukte erhalten:



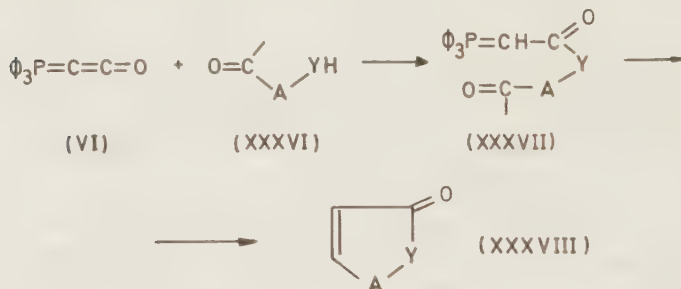
Die Verbindungen (XXIX) - (XXXV) zeigen im  $^1H$ -NMR-Spektrum keine Signale für das zum Phosphor  $\alpha$ -ständige Proton und das Enolproton. Dies wird auf schnellen Austausch zurückgeführt.

Bei tiefen Temperaturen ( $-30$  -  $-60^\circ C$ ) erhält man das

erwartete Protonenresonanzspektrum, in dem die einzelnen Signale zusätzlich Aufspaltung wegen behinderter Rotation zeigen.

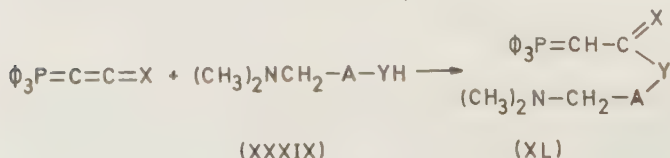
#### 4.5. Ringschlußreaktionen

Ketenyliden-triphenylphosphoran (VI) setzt sich mit Verbindungen des allgemeinen Typs (XXXVI), die im Molekül eine YH-acide Bindung (Y = Heteroatom) und eine Carbonylfunktion tragen zu heterocyclischen Verbindungen um.



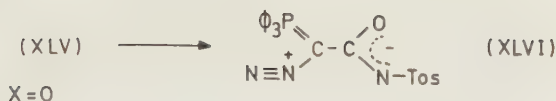
Primär lagert sich (XXXVI) an (VI) unter Bildung von (XXXVII) an, aus dem durch intramolekulare Wittig-Reaktion der Heterocyclus (XXXVIII) entsteht.

An die Stelle einer Carbonylfunktion in (XXXVI) kann auch eine Mannich-Basen-Gruppierung treten.

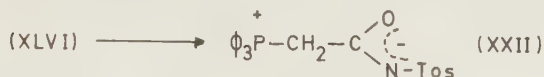






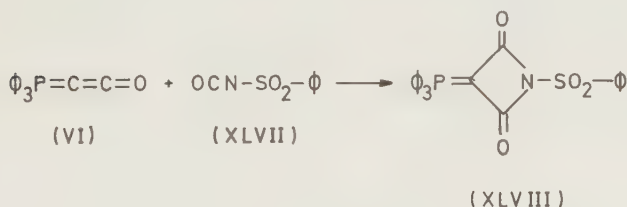


Die Diazoverbindung (XLVI) läßt sich katalytisch zu (XXII) reduzieren.

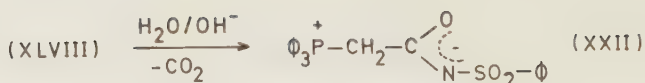


#### 4.8. Umsetzung mit Isocyanaten und Isothiocyanaten

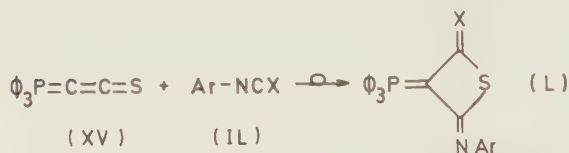
Ketenyliden-triphenylphosphoran (VI) setzt sich mit Isocyanaten und Isothiocyanaten nach Literaturangaben im Verhältnis 1 : 2 zu Produkten mit Sechsringstruktur um. Eine Ausnahme in diesem Reaktionsverhalten bildet die Umsetzung mit Benzolsulfonylisocyanat (XLVII). Es wird ein 1 : 1 Addukt mit Malonimidstruktur (XLVIII) isoliert.



Die Struktur von (XLVIII) wird durch spektroskopische Untersuchungen und durch chemischen Abbau gesichert. Mit methanolischer KOH wird (XLVIII) unter Ringöffnung und Decarboxylierung in (XXII) übergeführt.

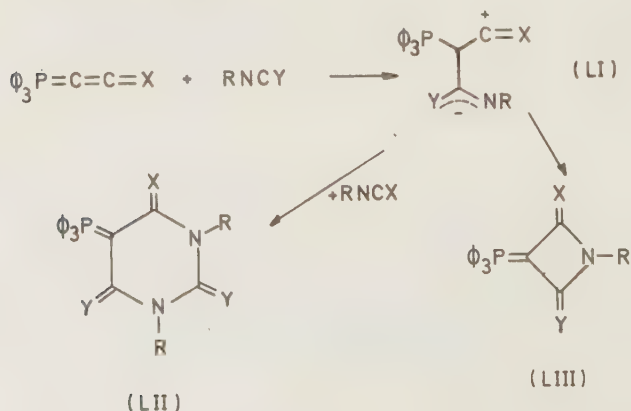


Thioketenyliden-triphenylphosphoran (XV) liefert mit aromatischen Isocyanaten und Isothiocyanaten ebenfalls ausschließlich 1 : 1 Addukte. Durch  $^{13}C$ -NMR-Messungen werden Mechanismus und Struktur geklärt.



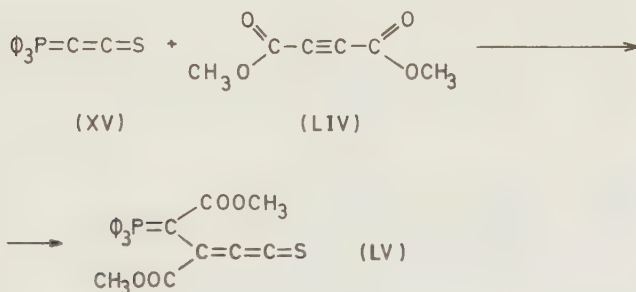
Die Verbindung (L) entsteht durch Umlagerung aus einem Primäraddukt, das nicht gefaßt werden kann.

Der allgemeine Mechanismus der Reaktionen von kumulierten Yliden mit Isocyanaten und Isothiocyanaten wird in einem eigenen Kapitel diskutiert. Als Zwischenstufe für alle Umsetzungen wird ein 1.4-Dipol (LI) gefordert, der durch wechselnde Substituenteneinflüsse entweder zum 1 : 1 Addukt (LIII) cyclisiert, oder zum 1 : 2 Addukt (LII) weiterreagiert.

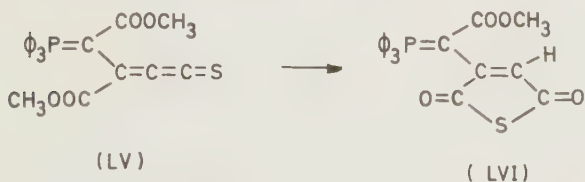


4.9. Umsetzung mit Acetylendicarbonsäure-  
dimethylester

Thioketenyliden-triphenylphosphoran (XV) liefert, mit Acetylendicarbonsäure-dimethylester (LIV) umgesetzt, in guten Ausbeuten eine Verbindung, der die Struktur eines Alkyliden-thioketens (LV) zukommt.



In THF geht Verbindung (LV) mit katalytischen Mengen Salzsäure in das cyclische Thioanhydrid (LVI) über.



Die im experimentellen Teil angegebenen Schmelzpunkte sind nicht korrigiert.

Die Spektren wurden an folgenden Geräten aufgenommen:

Massenspektren: Varian MAT, CH 4 B

IR-Spektren: Beckmann Accu-Lab A3

NMR-Spektren: Japan Electron Optics Co. Ltd.  
(JEOL), 60 und 100 MHz

CH-Analysen: Heraeus, C-H-N Mikromonar.

## Literaturverzeichnis

- 1) K.W. Ratts und R.D. Partos, J.Am.Chem.Soc. 91 6112 (1969).
- 2) H. Gilman und R.A. Tomasi, J.org.Chem. 27 3647 (1962).
- 3) H.J. Bestmann, R.W. Saalfrank und J.P. Snyder, Chem.Ber. 106 2601 (1973).
- 4) C.N. Matthews und G.H. Birum, Accounts Chem.Res. 2 373 (1969).
- 5) F. Ramirez, N.B. Desai, B. Hansen und N. McKelvie, J.Am.Chem.Soc. 83 3539 (1961).
- 6) H.J. Bestmann und G. Schmid, Angew.Chem. 86 274 (1974).
- 7) H.J. Bestmann und G. Schmid, Tetrahedron Letters 1975 4025.
- 8) H. Burzlaff, U. Voll und H.J. Bestmann, Chem.Ber. 107 1949 (1974).
- 9) J.J. Daly, P.J. Wheatley, J.Chem.Soc. A1966 1703.
- 10) J.J. Daly, J.Chem.Soc. A1967 1913.
- 11) J. Overend und B.L. Crawford, J.Chem.Phys. 29 1002 (1958).
- 12) Interatomic Distances, Supplement, Chem.Soc.Special Publ. No 18 (1965).
- 13) H.J. Bestmann und G. Schmid, Angew.Chem. 86 479 (1974).
- 14) R.W. Saalfrank, Dissertation Univ. Erlangen 1970.
- 15) M. Ettlinger, Dissertation Univ. Erlangen 1974.
- 16) G. Schmid, Dissertation Univ. Erlangen 1974.
- 17) R. Besold, Dissertation Univ. Erlangen 1973.
- 18) J. Buckle und P.G. Harrison, Journal of Organometallic Chemistry 77 C22 (1974).
- 19) H.J. Bestmann, R. Besold und D. Sandmeier, Tetrahedron Letters 1975 2293.
- 20) H.J. Bestmann und D. Sandmeier, Angew.Chem. 87 630 (1975).
- 21) H.J. Bestmann, W. Stransky und O. Vostrovsky, Chem.Ber. 109 1694 (1976).
- 22) U. Wannagat und H. Niederprüm, Chem.Ber. 94 1540 (1961).
- 23) G.H. Birum und C.N. Matthews, J.Am.Chem.Soc. 90 3842 (1968).
- 24) H.J. Bestmann, R. Engler und H. Hartung, Angew. Chem. 78 1100 (1966).

- 25) C.N. Matthews und G.H. Birum, *Tetrahedron Letters* 1966 5707.
- 26) P. Beak und J.W. Worley, *J.Am.Chem.Soc.* 94 597 (1972).
- 27) E. Schaumann und W. Walter, *Chem.Ber.* 107 3562 (1974).
- 28) H.J. Taufen, M.J. Murray, *J.Am.Chem.Soc.* 67 754 (1945).
- 29) J. Bregman und S.H. Bauer, *J.Am.Chem.Soc.* 77 1955 (1955).
- 30) L. Ghosez und M. O'Donnell, *Pericyclic Reaktionen of Cumulenes*.
- 31) H. Firl und T. Runge, *Angew.Chem.* 85 671 (1973).
- 32) H. Firl und W. Runge, *Z.Naturforsch.* B29 393 (1974).
- 33) G. Köbrich in Hugo Volkmann, *Handbuch der IR-Spektroskopie*, Verlag Chemie Weinheim, (1972).
- 34) H. Staudinger, G. Rathsam und F. Kjellberg, *Helv.chim.Acta* 3 853 (1920).
- 35) K. Alder, F.H. Flock und H. Lessenich, *Chem.Ber.* 90 1709 (1957).
- 36) H.G. Viehe, R. Buile, R. Fuks, R. Merenyi und J.M.F. Oth, *Angew.Chem.* 79 53 (1967).
- 37) R. Gompper und G. Seybold, *Angew.Chem.* 80 804 (1968).
- 38) R. Gompper und G. Seybold, *Angew.Chem.* 83 44 (1971).
- 39) R. Gompper, S. Mensch und G. Seybold, *Angew.Chem.* 87 711 (1975).
- 40) H.J. Lindner und B. von Gröss, *Chem.Ber.* 107 598 (1974).
- 41) R. Gompper, J. Kroner und G. Seybold, *Tetrahedron* 32 629 (1976).
- 42) H.J. Bestmann und H. Salbaum, unveröffentlicht.
- 43) S. Trippett, *Quart.Rev.* XVII 406 (1963).
- 44) S. Pfohl, *Dissertation Univ. Erlangen* 1969.

- 45) L.J. Bellamy, The Infra-red Spectra of Complex Molecules, John Wiley New York, (1955).
- 46) H. Yoshida, H. Matsuura, T. Ogata und S. Inokawa, Bull.Chem.Soc.Jap. 48 2907 (1975).
- 47) H.J. Bestmann und B. Arnason, Chem.Ber. 95 1513 (1962).
- 48) loc.cit. 33) Seite 143.
- 49) L.M. Jackman, Applications of Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy in Organic Chemistry, Pergamon Press, (1959).
- 50) H.J. Bestmann, Tetrahedron Letters 1966 3355.
- 51) H.J. Bestmann, Tetrahedron Letters 1969 2199.
- 52) A. Kirschner, Dissertation Univ. Erlangen 1974.
- 53a) E.E. Schweizer, J.G. Liehr und D.J. Monaco, J.org.Chem. 33 2416 (1968).
- 53b) E.E. Schweizer, C.J. Berninger, D.M. Crouse, R.A. Davis und R.S. Logethetis, J.org.Chem. 34 207 (1969).
- 53c) E.E. Schweizer, W.S. Creasy, J.G. Liehr, M.E. Jenkins und D. Dalrymple, J.org.Chem. 35 601 (1970).
- 53d) E.E. Schweizer und J.G. Liehr, J.org.Chem. 33 583 (1968).
- 53e) E.E. Schweizer, J.org.Chem. 37 1561 (1972).
- 53f) E.E. Schweizer und K.K. Light, J.org.Chem. 31 2912 (1966).
- 53g) E.E. Schweizer und K.K. Light, J.org.Chem. 31 870 (1966).
- 53h) E.E. Schweizer und K.K. Light, J.org.Chem. 31 2912 (1966).
- 54) G. Kauffmann, Ber.d.deutsch.chem.Ges. 16 685 (1883).
- 55) F. Klingemann, Liebigs Ann.Chem. 269 134 (1892).
- 56) W.C. Agosta, J.Am.Chem.Soc. 82 2258 (1960).
- 57) A. Ermili, A.J. Castro und P.A. Westfall, J.org.Chem. 30 339 (1965).

- 58) W. Flitsch und U. Neumann, Chem.Ber. 104 2170 (1971).
- 59) K. Hardke und S. Radau, Liebigs Ann.Chem. 735 35 (1974).
- 60) M.P. Strandtmann, C. Cohen, C. Puchalski und J. Shavel, J.org.Chem. 33 4306 (1968).
- 61) H.J. Bestmann, G.Schmid und D. Sandmeier, Angew.Chem. 88 92 (1976).
- 62) A. Mustafa, M.M. Sidky, S.M.A.D. Zayed und M.R. Mahran, Liebigs Ann.Chem. 712 116 (1968).
- 63) G. Märkl, Angew.Chem. 74 217 (1962).
- 64) H.J. Bestmann und R. Kunstmann, Chem.Ber. 102 1816 (1969).
- 65a) J. Wulf und R. Huisgen, Angew.Chem. 79 472 (1967).
- 65b) R. Huisgen und J. Wulf, Chem.Ber. 102 746 (1969).
- 65c) R. Huisgen und J. Wulf, Chem.Ber. 102 1833 (1969).
- 65d) R. Huisgen und J. Wulf, Chem.Ber. 102 1841 (1969).
- 66) G.R. Harvey, J.org.Chem. 31 1587 (1966).
- 67) loc.cit. 45) Seite 273.
- 68) R. Huisgen, G. Szeimies und L. Möbius, Chem.Ber. 99 475 (1966).
- 69) M. Regitz, Angew.Chem. 79 786 (1967).
- 70) W. von E. Doering und C.H. DePuy, J.Am.Chem.Soc. 75 5955 (1953).
- 71) loc.cit. 39) Seite 357.
- 72) E. Breitmaier und W. Voelter, <sup>13</sup>C-NMR-Spektroskopie, Verlag Chemie Weinheim (1974).
- 73) A. Ebnöther, E. Jucker, E. Riss, J. Rutschmann, E. Schreier, R. Steiner, R. Süß und A. Vogel, Helv.chim.Acta 42 918 (1959).
- 74) H.J. Bestmann und G. Schmid, unveröffentlicht.
- 75) H. Ulrich, Cykloaddition Reactions of Heterokumulenes, Academic Press, New York, London (1967).

- 76) R.B. Woodward und R. Hoffmann, Angew.Chem. 81  
797 (1969).
- 77) R. Huisgen und P. Otto, J.Am.Chem.Soc. 91  
5922 (1969).
- 78) R.H. Hasek, P.G. Gott und J.C. Martin,  
J.org.Chem. 29 1239 (1964).
- 79) M.E. Kuehne und P.J. Sheeran, J.org.Chem. 33  
4406 (1968).
- 80) M. Delaunais und L. Ghosez, Angew.Chem. 81  
432 (1969).
- 81) L. Ghosez und C. de Perez, Angew.Chem. 83  
682 (1971).
- 82) R. Gompper, Angew.Chem. 81 348 (1969).
- 83) R. Huisgen, K. Herbig und M. Mosikawa, Chem.Ber.  
100 1107 (1967).
- 84) W.A. Lathan, L.A. Curtiss, W.J. Hehre und  
J.B. Lisle, J.phys.org.Chem. 11 175 (1974).
- 85) E.Sonveaux, L. Ghosez, J.M. André und A.Delhalle,  
unveröffentlicht.
- 86) J.B. Hendrickson, R. Rees und J.F. Templeton,  
J.Am.Chem.Soc. 86 107 (1964).
- 87) J.B. Hendrickson, C. Hall, R. Rees und J.F.  
Templeton, J.org.Chem. 30 3312 (1965).
- 88) H.J. Bestmann und O. Rothe, Angew.Chem. 76  
569 (1964).
- 89) H.J. Bestmann, G. Schmid und D. Sandmeier,  
Angew.Chem. 87 34 (1975).
- 90) M. Parmantier, J. Galloy und M. van Meerssche  
und H.G. Viehe, Angew.Chem. 87 33 (1975).
- 91) O. Isler, H. Gutmann, M. Montavon, R. Ruegg,  
G. Ryser und P. Zeller, Helv.chim.Acta 40  
1242 (1957).

## Lebenslauf

Dieter S a n d m e i e r

Geboren: 22.7.1946 in Plochingen/Württ.  
Volksschule: 1952 - 1957 in Augsburg  
Gymnasium: Humanistisches Gymnasium bei  
St. Stephan in Augsburg  
Abitur: 21.7.1967  
  
Studium: Beginn WS 1967/68 an der Fried-  
rich-Alexander-Universität  
Erlangen-Nürnberg  
Vordiplom: WS 1970/71  
Diplomchemiker-  
hauptprüfung: Juli 1973  
Diplomarbeit: Oktober 1973 - Juni 1974  
bei Prof. Dr. H.J. Bestmann  
Dissertation: Juli 1974 - September 1976  
bei Prof. Dr. H.J. Bestmann



**Copy-Center 2000**

852 ERLANGEN · Obere Karlstr. 30  
Tel. 09131-26197